ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

162. BAND, 6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1932

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

E. Lehrer und *E. Kuss*, Eine verbesserte Gasdichtewaage mit elektromagnetischer Messeinrichtung. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 11. 32.)

Alfred Stock, *Hans Ramser* und *Gerhard Eyber*, Messungen mit der in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Schwebewaage: Dichteschwankungen und Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 11. 32.)

A. W. Banow, Über den Einfluss der Temperatur auf die Fluoreszenzauslöschungen der Farbstofflösungen durch Elektrolyte. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 10. 32.)

Nils Hellström, Das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe. (Eingegangen am 7. 11. 32.)

D. L. Talmud, *B. A. Talmud* und *S. E. Bresler*, Lineare Erscheinungen. I. Lineare Benetzung und lineare Adsorption; Mizellargewichte und mizellare Dimensionen lyophiler Kolloide. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 11. 32.)

Arne Ölander, Eine elektrochemische Untersuchung von Cadmium—Silber-Legierungen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 11. 32.)

G. Tammann, Zur klassischen Dissoziationstheorie. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 11. 32.)

G. Baborovský und *A. Wagner*, Die elektrolytische Wasserüberführung in *NaJ*-Lösungen. Die Rolle der Pergamentpapiermembran bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden. (Eingegangen am 5. 11. 32.)

R. Eisenschitz, Der Einfluss der BROWNschen Bewegung auf die Viskosität von Suspensionen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 11. 32.)

Zum elektromotorischen Verhalten des Nickels und des Kobalts.

Von
Erich Müller und J. Janitzki.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 32.)

Nickel und Kobalt schliessen sich im elektromotorischen Verhalten dem Eisen an. Sie betätigen sich nur an lädierten Stellen, weshalb die kompakten Metalle in Lösung nur ein Grenzpotential zeigen, bei dem das Inlösunggehen ihrer Ionen und die Abdiffusion des dabei entladenen Wasserstoffs geschwindigkeitsgleich sind. Durch Reiben lässt sich das Grenzpotential heben. Ob dabei das reversible Metallpotential in den neutralen Metallsalzlösungen erreicht wird, bleibt beim Nickel fraglich. Beim Kobalt scheint das der Fall zu sein. Für Kobalt in norm. $CoCl_2$-Lösung ergäbe sich dann $\varepsilon_H = -0{\cdot}292$ Volt.

In einer voraufgehenden Mitteilung[1]) haben wir zu zeigen versucht, dass die Tatsache, dass sich am Eisen in Säuren oder in seinen Salzlösungen sein reversibles Potential nicht ohne weiteres einstellt, darauf zurückzuführen ist, dass der Vorgang

$$Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus \tag{1}$$

sich nur an wenigen ausgezeichneten Stellen der Oberfläche abspielt und an den anderen Stellen den Vorgang

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2H \rightleftarrows H_2 \tag{2}$$

hervorruft. Durch (1) wird das Metall kathodisch polarisiert, durch (2) depolarisiert, indem der Wasserstoff abdiffundiert. Es stellt sich deshalb ein Grenzpotential ein, wenn (1) und (2) geschwindigkeitsgleich geworden sind.

Es gelang uns nun, beim Eisen durch Reiben (1) so zu beschleunigen, dass das Grenzpotential vermutlich auf das reversible Potential des Metalls gehoben wurde, wenigstens in den neutralen Lösungen seines Sulfats.

Nickel und Kobalt verhalten sich hinsichtlich der trägen Potentialeinstellung in wässerigen Lösungen dem Eisen ähnlich. Wir haben deshalb unsere Reibungsversuche auch auf diese Metalle ausgedehnt und geben unsere Resultate in graphischer Darstellung. Wir benutzten, wie früher, einmal ein grosses Blech, bei dem nur ein kleiner Teil,

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **160**, 245. 1932. Im gleichen Band, S. 141, erschien eine Arbeit von Sven Bodfors, der sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt hat, seinen Resultaten aber zum Teil eine andere Deutung gibt.

und andermal ein kleines, bei dem fast die gesamte Oberfläche gerieben wurde.

Als Ordinaten dienen wieder die Potentiale gegen die Normalkalomelelektrode in Millivolt, als Abszissen die Zeiten von Beginn des Eintauchens an gezählt, und da mit der Zeit die Reibungsgeschwindigkeit verstärkt wurde, auch diese. In den Figuren verfolgt man auf den gestrichelten Kurven den Potentialgang des geriebenen, auf den ausgezogenen den des ungeriebenen Metalls, dessen Richtung durch Pfeile angedeutet ist. Bezüglich der Versuchsanordnung sei auf unsere erste Mitteilung über das Verhalten des Eisens verwiesen.

I. Nickel.

a) Verhalten in norm. *HCl*.

Fig. 1 und 2 gelten für Nickel in 1 norm. *HCl* unter Wasserstoff. Wie beim Eisen, ruft auch hier schwache Reibung eine Veredlung (nur in Fig. 1 zu sehen), starke dagegen eine beträchtliche Verunedlung

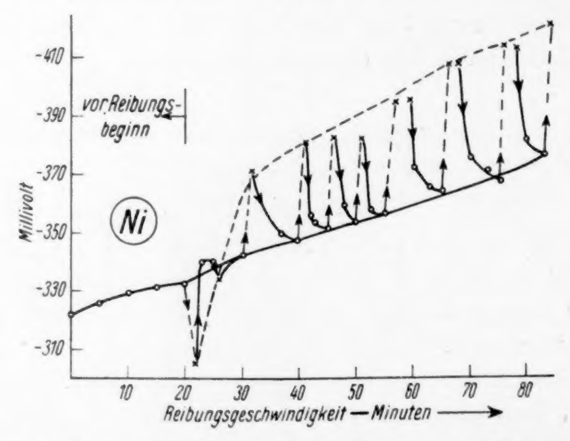


Fig. 1. *Ni*, 1 norm. *HCl*, grosse Elektrode unter Wasserstoff.

hervor. Das reversible Wasserstoffpotential liegt bei −283 mV. Ungerieben zeigt das Nickel ein Potential, welches von Beginn an unedler als dieses ist. Daher auch hier, wie beim Eisen, der Wasserstoffdruck auf der Elektrode grösser als über der Lösung, und seine Abdiffusion von derselben möglich ist. Weiter ist daraus zu schliessen, dass unter Säure die Potentialbildung nicht der elektromotorischen Betätigung des gasförmigen Wasserstoffs zuzuschreiben ist, sondern dem Vorgang

$$Ni \rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + 2\ominus, \tag{3}$$

der aber wieder das Potential nur zu einem Grenzwert zu heben vermag, bei dem seine Geschwindigkeit der der Abdiffusion des nach (1) gebildeten Wasserstoffs gleich geworden ist. Der Effekt der Reibung beruht also beim Nickel in Säure, wie beim Eisen, darauf, dass durch die Beschleunigung von (3) das Grenzpotential gehoben wird, und beim Aufhören der Reibung zufolge des Vorgangs (2) wieder zurückgeht.

Das ganze beim Nickel gemessene Potentialgebiet liegt edler als das beim Eisen. Dies erklärt sich ohne weiteres daraus, dass das reversible Potential des Eisens unedler ist als das des Nickels, daher dem Vorgang (1) beim Eisen eine grössere Hubkraft zu negativen Potentialen zukommt als beim Nickel.

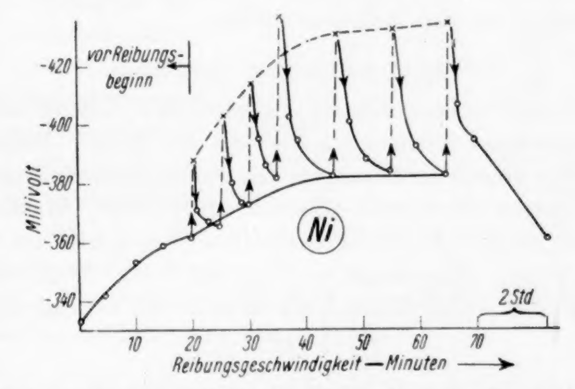


Fig. 2. *Ni*, 1 norm. *HCl*, kleine Elektrode unter Wasserstoff.

Auffällig ist dagegen, dass das Eisen in ungeriebenem Zustand sein Potential mit der Zeit nur wenig ändert, bei ihm sich also das Grenzpotential schneller einstellt als am Nickel, bei dem ein viel stärkeres zeitliches Ansteigen des Potentials beobachtet wird. Dies glauben wir darauf zurückführen zu dürfen, dass die Zahl der lädierten Stellen beim Nickel kleiner und dafür die Geschwindigkeit von (1) geringer ist.

Aber auch nach dem Einsetzen der Reibung steigt das Potential, zu dem das Metall nach jedesmaligem Aufhören derselben zurückgeht, beim Nickel stärker an als beim Eisen. Dies beruht nicht darauf, dass etwa das Nickel auch ohne Reibung den anfänglichen Anstieg fortsetzen würde. Vielmehr hält sich der vor Einsetzen der Reibung nach 20 Minuten erreichte Wert ohne Reibung über lange Zeit konstant.

Offenbar rührt die Erscheinung daher, dass der Vorgang (2), d. h. die Bildung molekularen Wasserstoffs oder seine Abdiffusion, lang-

samer erfolgt, denn wenn nach beendigter Reibung lange genug gewartet wird, dann sinkt das Ruhepotential auch angenähert auf den Ausgangswert vor Einsetzen der Reibung (Fig. 2).

Die Potentialhöhe, die bei den beiden Metallen durch Reibung erreicht wird, hängt natürlich von ihrem reversiblen Potential ab — sie ist daher beim Eisen grösser; sie hängt aber auch von der Überspannung ab. Denn je leichter der Vorgang

$$2H \rightarrow H_2$$

stattfindet, um so stärker wird der Vorgang (2) depolarisieren. Inwieweit diese hier eine Rolle spielt, lässt sich nicht sagen, denn die bisher angegebenen Werte beziehen sich wahrscheinlich nur auf die H_2-Entwicklung an den lädierten Stellen.

b) Verhalten in Nickelsulfat.

Das Nickel verhält sich in der neutralen Lösung seines Salzes nach verschiedener Richtung anders als das Eisen. Während beim Eisen auch in neutralen Lösungen das $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$-Potential unedler liegt als das Wasserstoffpotential (Eisen $= -0.795$ Volt, Wasserstoff $= \sim -0.683$ Volt), ist beim $Ni/Ni^{\cdot\cdot}$-Potential das Umgekehrte der Fall (Nickel $= -0.533$ Volt[1]), Wasserstoff $= \sim -0.683$ Volt). Wenn man unter Wasserstoff von Atmosphärendruck arbeitet, so vermag der Vorgang

$$H_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2\ominus \qquad (4)$$

das Potential des Nickels mehr zu verunedeln als der kombinierte Vorgang

$$2Ni \rightarrow 2Ni^{\cdot\cdot} + \ominus \quad (3) \qquad \text{und} \qquad 2H^{\cdot} + 2\ominus = 2H \rightleftarrows H_2. \qquad (2)$$

Wenn man daher das Nickel in Nickelsulfatlösung unter Wasserstoff reibt, so kann man im Zweifel sein, ob ein dabei erreichtes Potentialmaximum dem Vorgang (3) oder (4) zukommt. Wir haben deshalb die Reibungsversuche unter sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt.

Während ferner (ohne Reibung) das Eisen von Anbeginn des Eintauchens in seine neutrale Salzlösung mit der Zeit sein Potential unter Wasserstoff nur wenig ändert, ist das beim Nickel in starkem Masse der Fall, wie aus Fig. 3, Kurve I, hervorgeht. Kurve I wurde unter Wasserstoff gemessen. Die unter Stickstoff aufgenommene Kurve II steigt nicht entfernt so hoch. Aber diese Wirkung des Stickstoffs kann ebensowohl darauf beruhen, dass für den Vorgang (4) der Wasserstoff-

[1]) F. Foerster, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 466. 1930.

druck vermindert wird, wie dass für den kombinierten Vorgang (3) und (2) die Abdiffusion des Wasserstoffs begünstigt wird.

Für den hier vorliegenden Fall, dass das Metallpotential edler liegt als das Wasserstoffpotential, lässt sich zwischen den potentialbildenden Möglichkeiten nicht entscheiden.

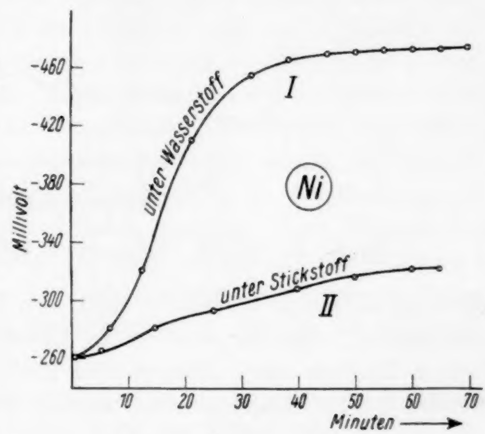


Fig. 3. *Ni*, 1 norm. $NiSO_4$.

Es lässt sich auch nicht entscheiden, ob der langsame Potentialanstieg einer im Vergleich zum Eisen geringen Zahl lädierter Stellen und damit bedingter geringer Selbstpolarisationsgeschwindigkeit oder einer langsamen Aufnahme von gasförmigem Wasserstoff durch das Metall zuzuschreiben ist, oder beiden. Aus dem Umstand, dass das Ruhepotential des Nickels unter Wasserstoff nicht über ~ -475 mV (Fig. 3, Kurve I) ansteigt, ist zu ersehen, dass der Vorgang

$$H_2 \rightarrow 2H^{\cdot} + 2\ominus,$$

wenn er eine Rolle spielt, sich nicht voll betätigt, weil sonst ein Potential von -683 mV erreicht werden müsste.

Jedenfalls zeigen die Reibungsversuche unter Stickstoff, von denen zwei (in Fig. 4 für grosse, in Fig. 5 für kleine Elektroden) wiedergegeben sind, dass durch die Reibung die Selbstpolarisation, also der Vorgang

$$Me \rightarrow M^{\cdot} + \ominus,$$

beschleunigt wird.

Diese beiden Versuche wurden, wie gesagt, unter Stickstoff ausgeführt und mit der Reibung erst begonnen, nachdem das Metall beim Ste en in der Lösung über Stunden ein angenähert konstantes Potential angenommen hatte. Bei kleiner Elektrode führt die Reibung wieder zu unedleren Werten als bei grosser.

Der höchste Wert des Potentials, zu dem die Reibung unter Stickstoff führt, ist — wie beim Eisen — auch beim Nickel in neutralen Lösungen unedler als in sauren (~ -480 mV in $NiSO_4$-Lösung [Fig. 5],

~ -430 mV in HCl [Fig. 2]). Der grosse Einfluss der Säuerung, der auf die erleichterte Entladung der $H^{\cdot}$ und der damit verbundenen vergrösserten Depolarisation zurückzuführen ist, bringt es mit sich,

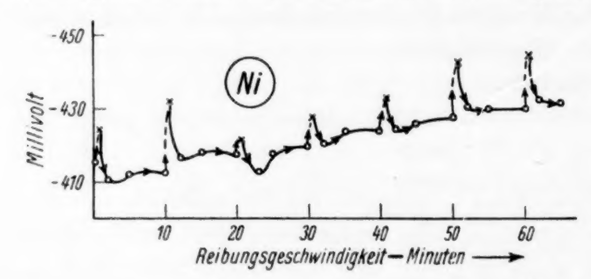


Fig. 4. Ni, 1 norm. $NiSO_4$, grosse Elektrode unter Stickstoff.

dass die Reibungsversuche in neutralen Lösungen nicht gut reproduzierbar sind, offenbar, weil kleine Unterschiede im p_H von massgeblichem Einfluss sind. Bemerkt sei noch, dass unter Wasserstoff die maximalen Reibungspotentiale unedler liegen als unter Stickstoff. So

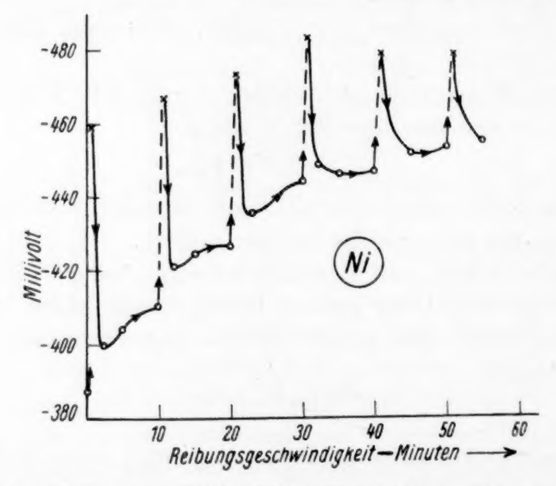


Fig. 5. Ni, 1 norm. $NiSO_4$, kleine Elektrode unter Stickstoff

erreichten wir unter Wasserstoff — allerdings in $NiCl_2$ (nicht in $NiSO_4$-Lösung) — einen Wert von -520 mV. Aber aus diesen unter H_2 gefundenen Maximalwerten können wir aus den oben angegebenen Gründen keinen Schluss auf die Lage des reversiblen Nickelpotentials ziehen.

Eher könnte dies mit dem unter Stickstoff gefundenen geschehen, weil hier die elektromotorische Betätigung des gasförmigen Wasserstoffs ausgeschlossen ist. Ihm entspricht ein $\varepsilon_H = -197$ mV.

Dieser Wert stimmt mit dem von SCHOCH[1]) gefundenen (im Vakuum oder unter Stickstoff) von -200 mV zwar überein, bleibt aber hinter dem von SCHILDBACH[2]) zu -240 bis -250 mV (Nickelpulver nach vorherigem Kochen der $NiSO_4$-Lösung im Vakuum) bestimmten erheblich zurück. Es bleibt die Möglichkeit, dass wir bei unseren Reibungsversuchen das maximale Grenzpotential noch nicht erreichten. Die früheren Resultate von SCHWEITZER[3]) sind nicht einwandfrei (Nickelpulver -330 mV, Nickelblech -306 mV), da das Nickel zuvor kathodisch polarisiert und die Potentialmessung unter Wasserstoff vorgenommen wurde. FOERSTER[4]) erwähnt noch einen von MURATA[5]) gefundenen Wert von -276 mV. Unter welchen Bedingungen dieser erhalten wurde, konnten wir nicht feststellen, da uns die Originalliteratur nicht zur Verfügung stand.

Jedenfalls zeigen aber die Reibungsversuche, dass die Trägheit der elektromotorischen Betätigung auch des Nickels eine Einbezugspassivität ist, dass sich das Metall nur an lädierten Stellen betätigt, und dass diese Tätigkeit durch Reiben beschleunigt werden kann.

c) Verhalten in Natronlauge.

Die Fig. 6 und 7 bringen die Reibungsversuche von Nickel in norm. $NaOH$, Fig. 6 unter Stickstoff[6]) und Fig. 7 unter Sauerstoff. Die Erscheinungen sind hier sehr ähnlich denen am Eisen. Der Effekt der ersten Reibung unter $NaOH$ ist wieder ein sehr bedeutender, eine Verunedlung um 370 mV. Nach Aufhören der Reibung erfolgt eine langsame Veredlung, aber nur um 290 mV. Unter Sauerstoff führt die Reibung zu weniger unedlen Potentialen, die nach Aufhören derselben zum Ausgangswert zurückkehren. Die Ergebnisse sind in derselben Weise zu deuten wie beim Eisen. Nur sei hier einer Möglichkeit gedacht, die dort nicht erwogen wurde und die eine Deutung für die ganz besonders ausgeprägte Trägheit geben könnte, welche die Eisenmetalle gerade unter Lauge zeigen.

---

[1]) SCHOCH, Am. chem. J. **41**, Nr. 3. 1909. [2]) SCHILDBACH, Z. Elektrochem. **16**, 976. 1910. [3]) SCHWEITZER, Z. Elektrochem. **15**, 607. 1909. [4]) F. FOERSTER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 466. 1930. [5]) MURATA, Bl. Soc. Japan **3**, 37. 1928. [6]) Unter Wasserstoff ist der Verlauf nicht viel anders.

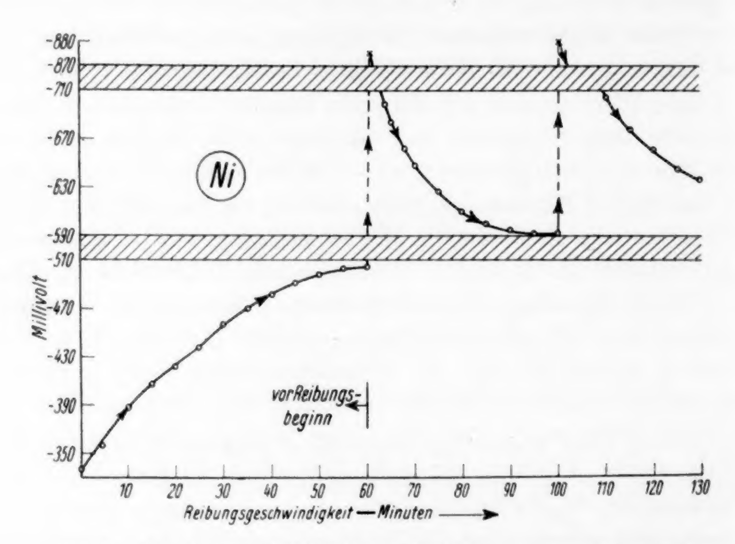


Fig. 6. *Ni*, 1 norm. *NaOH*, kleine Elektrode unter Stickstoff.

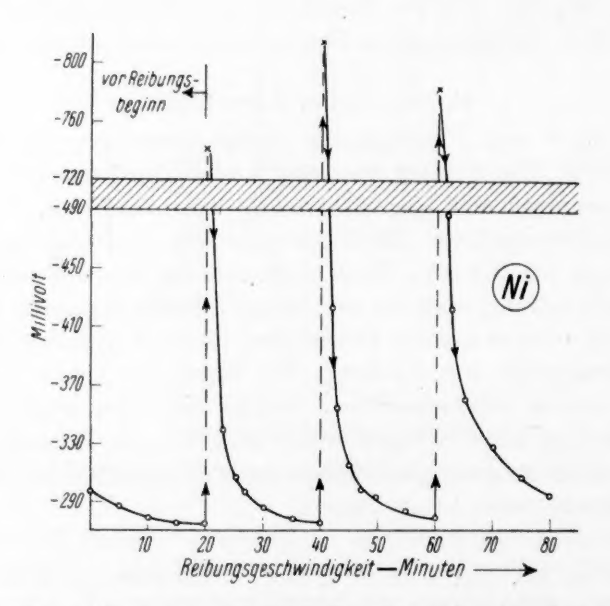


Fig. 7. *Ni*, 1 norm. *NaOH*, kleine Elektrode unter Luft.

Wenn sich in Säure oder in seiner Neutralsalzlösung an einer lädierten Stelle ein Nickelatom betätigt, so wird das nach

$$Ni \rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + 2\ominus \qquad (4)$$

entstehende Nickelion sich in die Lösung begeben. In Natronlauge dagegen wird es nach

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Ni(OH)_2 \qquad (5)$$

gefällt werden. Denkbar ist es, dass durch die Bedeckung mit Hydroxyd die weitere Betätigung verzögert wird. Jede Verzögerung des Vorgangs (4) muss das Grenzpotential edler legen, und je weiter dieses vom reversiblen Metallpotential entfernt ist, um so stärker muss der Reibungseffekt sein. Unter Sauerstoff ist diese Verzögerung offenbar noch grösser, weil dieser direkt zu Oxyd mit den lädierten Stellen reagieren kann, daher das Grenzpotential noch edler und der Reibungseffekt noch grösser ist.

II. Kobalt.

a) Verhalten in norm. *HCl*.

Das Kobalt ist nach den vorliegenden, sehr voneinander abweichenden Messungen nur wenig unedler als das Nickel. Sein Verhalten in norm. *HCl*, welches aus Fig. 8 und 9 an grosser und kleiner

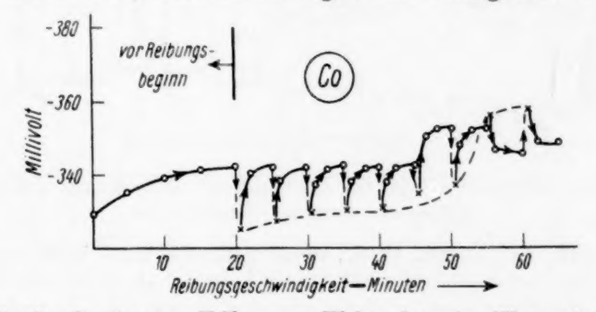


Fig. 8. *Co*, 1 norm. *HCl*, grosse Elektrode unter Wasserstoff.

Elektrode zu ersehen ist, ähnelt ganz dem des Eisens, nur dass beim Reiben wegen des edleren reversiblen $Co/Co^{\cdot\cdot}$-Potentials das Grenzpotential entsprechend edler ist. Jedenfalls liegt dieses in norm. Säure ohne und mit Reiben, wie bei allen Eisenmetallen, unedler als das reversible H_2-Potential. Daraus, dass sich das Grenzpotential ohne Reibung schneller einstellt als beim Nickel, muss auf eine grössere Lädierung geschlossen werden. Die schnelle Rückkehr auch nach Aufhören der Reibung zu Werten, die vor Einsetzen der Reibung beobachtet wurden, deutet auf schnelle Abgabe des Wasserstoffs.

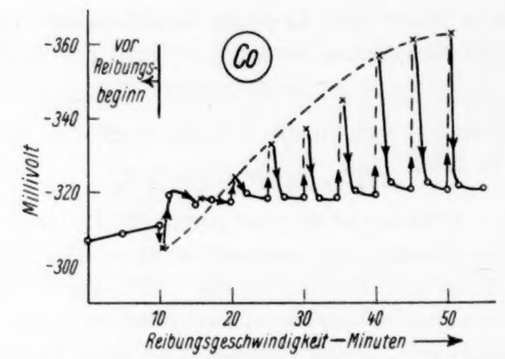


Fig. 9. *Co*, 1 norm. *HCl*, kleine Elektrode unter Wasserstoff.

b) Verhalten in norm. $CoCl_2$-Lösung.

Fig. 10 und 11 geben die Resultate an einer grossen und kleinen Elektrode unter Wasserstoff, Fig. 12 eines an kleiner Elektrode unter Stickstoff. Sie ähneln den an Eisen und Nickel gewonnenen. Wir teilen hier die Ergebnisse mit der Chlorid- und nicht die mit

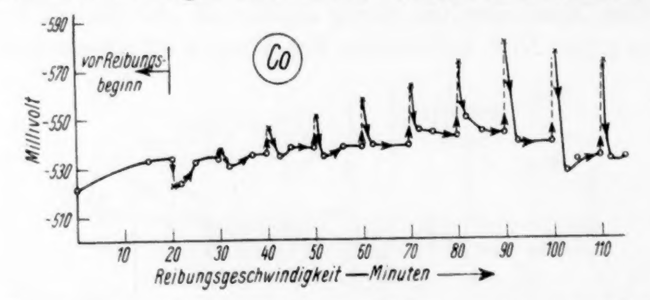


Fig. 10. *Co*, 1 norm. $CoCl_2$, grosse Elektrode unter Wasserstoff.

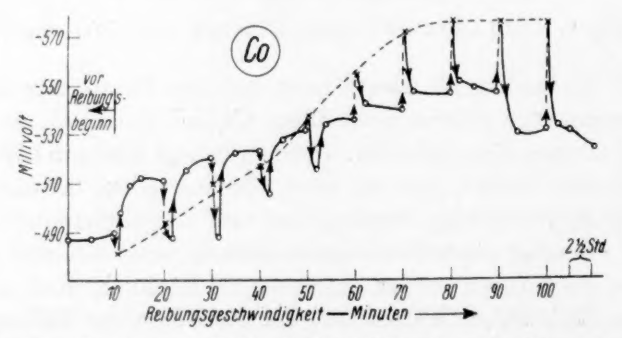


Fig. 11. *Co*, 1 norm. $CoCl_2$, kleine Elektrode unter Wasserstoff.

der Sulfatlösung mit, weil die ersteren besser reproduzierbar sind. Bei dieser Gelegenheit sei angemerkt, dass bei allen Eisenmetallen das Anion einen Einfluss auf ihr Benehmen ausübt, der für die Einstellung des Grenzpotentials neuerdings von GEORGI[1]) beschrieben wurde, der aber für die Reibungserscheinungen noch näher zu untersuchen ist.

Die maximalen Potentiale, die hier beim Reiben erhalten werden, sind unter Wasserstoff und Stickstoff nahezu identisch und bei stärkster Reibung konstant, so dass man ein grösseres Vertrauen als beim Nickel darauf hat, dass man das maximale Grenzpotential, das ist das reversible Metallpotential, erreicht hat. Dieses läge danach für

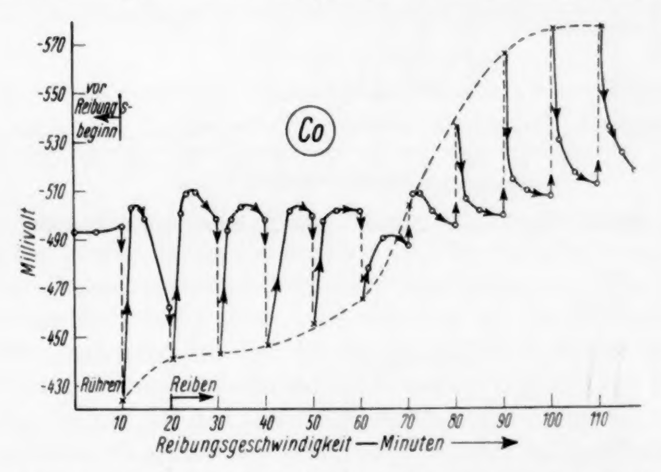


Fig. 12. *Co*, 1 norm. $CoCl_2$, kleine Elektrode unter Stickstoff.

$Co/nCoCl_2$ bei -575 mV, das ist $\varepsilon_H = 292$ mV. Dasselbe Potential mass SCHILDBACH[2]) an einem Pulver, das aus dem Oxyd mit Wasserstoff reduziert worden war, unter Stickstoff, während sich für $Co/CoSO_4$ ε_H zu -312 mV ergab.

c) Verhalten in norm. *NaOH*-Lösung.

Wieder sind in Fig. 13 und 14 zwei Resultate unter Stickstoff und unter Luft wiedergegeben. Ganz auffallend unterscheidet sich das Kobalt vom Eisen und erst recht vom Nickel dadurch, dass es sofort beim Eintauchen in die Lauge ein stark unedles und konstant bleibendes Potential zeigt (~ -860 mV; *Fe* -640 mV, in 20 Minuten an-

[1]) GEORGI, Z. Elektrochem. 38, 683. 1932. [2]) SCHILDBACH, Z. Elektrochem. 16, 967. 1910.

steigend auf 700 mV; *Ni* —330 mV, ansteigend in 60 Minuten auf —500 mV). Führt man beim *Ni* und *Fe* die anfänglichen edlen Werte auf eine Oxydbedeckung zurück, so muss man hieraus auf ein Fehlen derselben beim Kobalt schliessen.

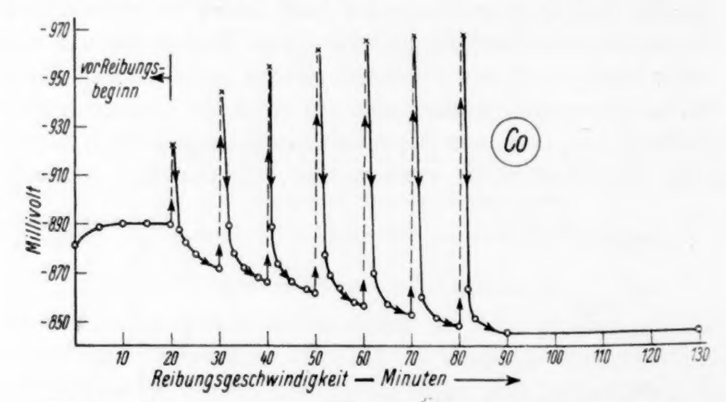


Fig. 13. *Co*, 1 norm. *NaOH*, kleine Elektrode unter Stickstoff.

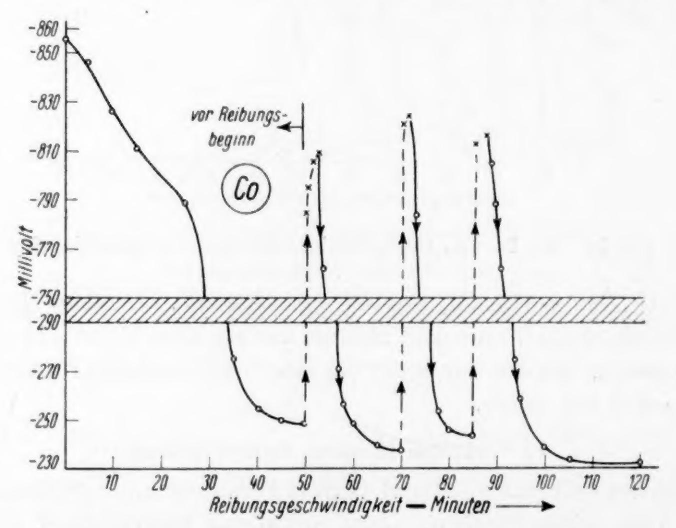


Fig. 14. *Co*, 1 norm. *NaOH*, kleine Elektrode unter Luft.

Beim Durchleiten von Sauerstoff tritt zwar eine gewaltige Verunedlung ein, aber es bleibt ungewiss, ob dabei ein deckendes Oxyd gebildet wird oder ob der Sauerstoff den durch die Selbstpolarisation gebildeten Wasserstoff verbrennt, wodurch das Grenzpotential edler

wird. Wegen des anfänglichen unedlen Potentials ist hier in *NaOH*-Lösung beim Kobalt der Effekt der Reibung nicht so gross wie bei den anderen Eisenmetallen. Merkwürdig ist, dass bei andauernder Reibung das sich nach Aufhören derselben einstellende Potential immer edler wird. Dafür haben wir eine Erklärung nicht finden können. Man könnte vielleicht daran denken, dass das Kobaltoxyd oder -hydroxyd eine, wenn auch geringe Löslichkeit in der Lauge besitzt, wodurch das anfänglich unedle Potential eine Erklärung fände, dass aber, nachdem unter dem Einfluss der Reibung mehr und mehr Kobalt in Lösung gegangen ist, Sättigung eintritt, wonach das bei der elektromotorischen Betätigung gebildete Hydroxyd den Vorgang

$$Co \rightarrow Co^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

im obigen Sinne verzögert. Indessen änderte sich an den Ergebnissen nichts, als wir die Laugen von vornherein mit $Co(OH)_2$ sättigten.

Zusammenfassung.

Die drei Eisenmetalle Eisen, Nickel und Kobalt zeigen in Lösungen von Säuren, Basen und in denen ihrer Neutralsalze beim Reiben in grossen Zügen ein gleiches Verhalten. Die Trägheit in ihrer elektromotorischen Betätigung wird dabei behoben und ihr Potential dem reversiblen nahegerückt. Der Effekt der Reibung beruht auf einer fortgesetzten Erzeugung neuer lädierter Stellen. Unterschiede in ihrem Verhalten können auf den verschiedenen Grad der Lädierung und auf die verschiedene Lage ihrer reversiblen Potentiale zurückgeführt werden. Einige Erscheinungen mussten noch ungeklärt bleiben.

Dresden, Institut f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.

Die Leitfähigkeit von Aluminiumchlorid in nichtwässerigen Lösungen.

Von

Eugen Wertyporoch und **T. Firla.**

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 32.)

Die früher durchgeführten Leitfähigkeits- und Überführungsversuche an Lösungen von Aluminiumbromid in Äthylbromid werden auf Lösungen von Aluminiumchlorid in Alkyl- und Acylchloriden übertragen und die früheren Beziehungen hier wieder gefunden und bestätgt.

Während in der früheren Arbeit[1]) die spezifische Leitfähigkeit des Aluminiumbromids in Äthylbromid untersucht worden war, wurden nun Aluminiumchloridlösungen in Äthyl-, Propyl-, Isopropylchlorid sowie in Acetyl- und Benzoylchlorid gemessen und daraus die molekulare Leitfähigkeit berechnet. Entsprechend den früheren Beobachtungen wurden die Messungen auch unter Zusatz der entstehenden Kohlenwasserstoffe und Ketone ausgeführt, weil die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion auftretenden ternären Produkte als Träger der Reaktion anzunehmen sind[2]). Durch Überführungsversuche lässt sich die Zusammensetzung der Komplexe ermitteln.

Die Messungen wurden mit derselben Apparatur wie in der ersten Arbeit ausgeführt. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden folgende aufs sorgfältigste gereinigte Präparate benutzt: Äthylchlorid, Propylchlorid, Isopropylchlorid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorcyclohexan, Hexaäthylbenzol, Dipropylbenzol, Isopropylbenzol, Triisopropylbenzol, Acetophenon, Benzophenon und Cyclohexan. Die Flüssigkeiten wurden zuerst gründlich gewaschen, getrocknet, zuerst im Birektifikator, schliesslich aus der Glasapparatur destilliert, wobei für die Messungen die Mittelfraktionen verwendet wurden. Die festen Stoffe wurden mehrere Male umkristallisiert; Acetophenon und Benzophenon im Vakuum destilliert, Aluminiumchlorid wurde durch Sublimation gereinigt.

I. Alkylchloride.

Das gereinigte Äthylchlorid besitzt praktisch keine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa < 3 \cdot 10^{-9}$. Durch Zusatz von $AlCl_3$ wächst sie mit steigender Konzentration gleichmässig, aber sehr langsam bis auf

[1]) E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1370. 1931. [2]) A. Wohl und E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1368. 1931.

$\varkappa = 4{\cdot}400 \cdot 10^{-5}$ für 3·5%ige Lösung an. Die Auflösung dieser $AlCl_3$-Menge bei 0° C erfordert etwa 5 bis 6 Stunden Zeit, die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb und entwickelt schwach HCl. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Äthylchlorids wurde mit grösseren Mengen $AlCl_3$ nicht gearbeitet.

Die molare Leitfähigkeit ist in dem Konzentrationsgebiet von 0·025 bis 0·2 Mol $AlCl_3$/Liter praktisch konstant $\approx$ 0·2. Im Vergleich mit Aluminiumbromid in Äthylbromid ($\mu \approx$ 0·1) ist sie etwa zweimal grösser. Man kann diese Konstanz der molaren Leitfähigkeit ebenso

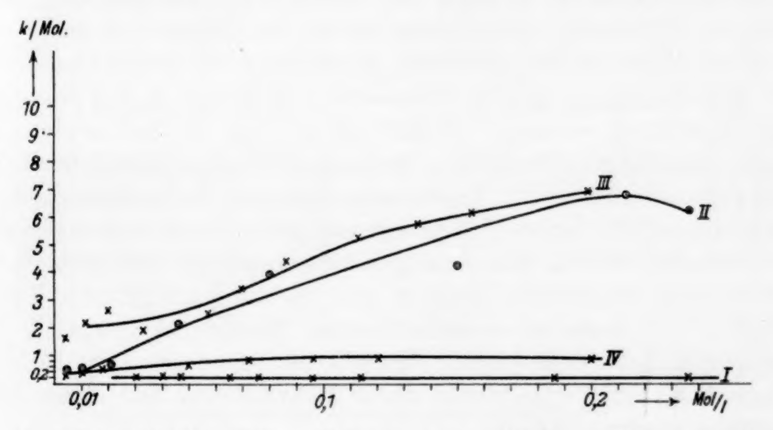


Fig. 1. *I* Äthylchlorid + $AlCl_3$. *II* Propylchlorid + $AlCl_3$. *III* Isopropylchlorid + $AlCl_3$. *IV* Chlorcyclohexan + $AlCl_3$.

wie beim Äthylbromid[1]) so erklären, dass die Autokomplexe Al_2Cl_6 bzw. Al_4Cl_{12}, die durch Solvatbildung in die ionisierte Form

$$[Al(C_2H_5Cl)_n]AlCl_6 \quad \text{bzw.} \quad [Al(C_2H_5Cl)_n](AlCl_4)_3$$

übergehen können, Äthylchlorid in das Kation so fest einlagern, dass bei der Verdünnung ein Rückgang der Autokomplexbildung nicht eintritt.

Sorgfältig gereinigtes Propyl- und Isopropylchlorid zeigt keine Leitfähigkeit, nur ist hier die Reinigung und Entfernung der festgehaltenen Spuren von Propyl- und Isopropylalkohol viel schwieriger. Die Auflösung von $AlCl_3$ erfolgt viel leichter als bei Äthylchlorid (bei 0° C). Die Flüssigkeit färbt sich dabei unter immer stärker

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1361. 1931.

werdender HCl-Entwicklung gelb und geht mit steigender $AlCl_3$-Konzentration in gelbbraun über. Bei Isopropylchlorid tritt die Gelbfärbung bei 0·033 Mol/Liter, bei Propylchlorid erst bei 0·081 Mol $AlCl_3$/Liter ein. Die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Propylchloride sind praktisch gleich; beim Propylchlorid ist $\varkappa = 1{\cdot}476 \cdot 10^{-3}$ für 2·8%ige Lösung, beim Isopropylchlorid beträgt $\varkappa = 1{\cdot}384 \cdot 10^{-3}$ für 2·6%ige Lösung. Sie sind im Vergleich mit gleich konzentrierten $AlCl_3$-Lösungen in Äthylchlorid 32- bzw. 38mal grösser. Dass bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf diese Chloride ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, hat schon KEREZ[1]) und MONNEYRAT[2]) nachgewiesen. Die grössere Löslichkeit und stärkere molare Leitfähigkeit in bezug auf gelöstes Al-Salz für Propylchloride gegenüber Äthylchlorid ist also auf die Einlagerung des primär entstandenen Propylens in den Komplex zurückzuführen, während die Bildung einer in das Kation einlagerbaren ungesättigten Verbindung für kleine $AlCl_3$-Konzentrationen beim Äthylchlorid ausbleibt[3]). In dem so gelockerten Einlagerungsprodukt treten dann die typischen Umsetzungen ein, die zu kondensierten Kohlenwasserstoffen führen. Eine Arbeit von ZELINSKY und TARASSOWA[4]) im letzten Heft der Berichte bestätigt, dass die von NENITZESCU und Mitarbeiter[5]) als besonders auffällig betonte Einwirkung von $AlCl_3$ auf gesättigte Cycloverbindungen ebenfalls mit einer primären Bildung ungesättigter Verbindungen durch Dehydrierung und deren Einlagerung zusammenhängt.

Mit steigender Konzentration von $AlCl_3$ in Propylchloriden nimmt die molare Leitfähigkeit zu, und zugleich mit steigender Färbung zunehmende HCl-Abspaltung. Das zeigt, dass diese Zunahme auf wachsendem Gehalt an Propylen und dessen Einlagerung zurückzuführen ist. Das gleichartige Verhalten ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe hatte WIELAND[6]) festgestellt, und damit stimmen die in der früheren Arbeit bezüglich $AlBr_3$ gezogenen Schlüsse überein.

Das sorgfältig gereinigte Chlorcyclohexan besitzt keine Eigenleitfähigkeit. Durch Zusatz von Aluminiumchlorid nimmt mit der immer stärker werdenden Färbung über Gelb ins Rotbraun die Leit-

---

[1]) KEREZ, Lieb. Ann. **231**, 306. 1885. [2]) MONNEYRAT, Ann. Chim. (7) **20**, 530. 1900. [3]) In konzentrierten MBr_3-Lösungen in C_2H_5Br (etwa 83%) treten gleiche Erscheinungen auf. [4]) ZELINSKY und TARASSOWA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1249. 1932. [5]) NENITZESCU und Mitarbeiter, Lieb. Ann. **491**, 210. 1931. Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 807. 1932. [6]) WIELAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2448. 1922.

Tabelle 1. Alkylchloride.

C in Mol-liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
I. Äthylchlorid + $AlCl_3$.			
0·0293	34·2	74·3	0·25
0·0398	25·1	95·8	0·24
0·0476	21·0	111·5	0·25
0·0648	15·4	138·3	0·21
0·0760	13·1	158·6	0·20
0·0960	10·4	183·0	0·19
0·1146	8·72	212·5	0·18
0·1868	5·35	334·0	0·18
0·2360	4·23	440·0	0·18
—	—	—	—
II. Propylchlorid + $AlCl_3$.			
0·0045	224·2	22·5	0·50
0·0130	76·7	55·1	0·42
0·0200	49·9	110·0	0·55
0·0468	21·4	1005	2·15
0·0806	12·4	3179	3·98
0·1500	6·68	6200	4·14
0·2136	4·68	14761	6·91
0·2374	4·21	15233	6·42

C in Mol-liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
Ia. Äthylbromid + $AlBr_3$.			
0·0029	347·4	2·2	0·08
0·0082	122·1	8·5	0·10
0·0154	65·0	15·3	0·10
0·0420	23·8	85·9	0·20
0·0856	11·7	109·1	0·13
0·1463	6·84	142·7	0·10
0·2893	3·46	258·3	0·09
0·4756	2·10	480·9	0·10
0·7063	1·41	918·4	0·13
0·7508	1·33	1206	0·16
III. Isopropylchlorid + $AlCl_3$.			
0·0039	259	65·7	1·60
0·0116	86·4	254·0	2·20
0·0197	50·7	518·0	2·62
0·0333	30·0	628·0	1·89
0·0566	17·7	1417	2·50
0·0728	13·7	2452	3·40
0·0868	11·5	3648	4·20
0·1130	8·85	5960	5·30
0·1348	7·41	7700	5·80
0·1546	6·47	9600	6·22
0·1976	5·06	13840	7·01

C in Mol-liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
IV. Chlorcyclohexan + $AlCl_3$.			
0·0042	236·0	13·5	0·32
0·0104	95·8	41·6	0·39
0·0184	54·4	89·9	0·49
0·0496	20·2	369·2	0·74
0·0725	13·8	579·6	0·80
0·0970	10·3	835·0	0·86
0·1206	8·29	1130	0·94
0·2014	4·96	1790	0·89

In der Tabelle bedeutet C die Konzentration in Mol pro Liter, V sind Verdünnungen in Liter pro Mol, $\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit, $\varkappa$/Mol die molare Leitfähigkeit.

fähigkeit zu; für 1%ige Lösung ist $\varkappa = 5·790 \cdot 10^{-5}$, für 2·7%ige Lösung $\varkappa = 1·790 \cdot 10^{-4}$ bei 18° C. Schon bei 1%igen Lösungen von $AlCl_3$ tritt eine intensive HCl-Entwicklung ein, das Verhalten entspricht also dem Propylchlorid.

II. Einfluss von Zusätzen auf die Leitfähigkeiten von $AlCl_3$-Lösungen in Alkylchloriden.

a) Benzolzusatz zu Äthyl-, Propyl- und Isopropylchlorid.

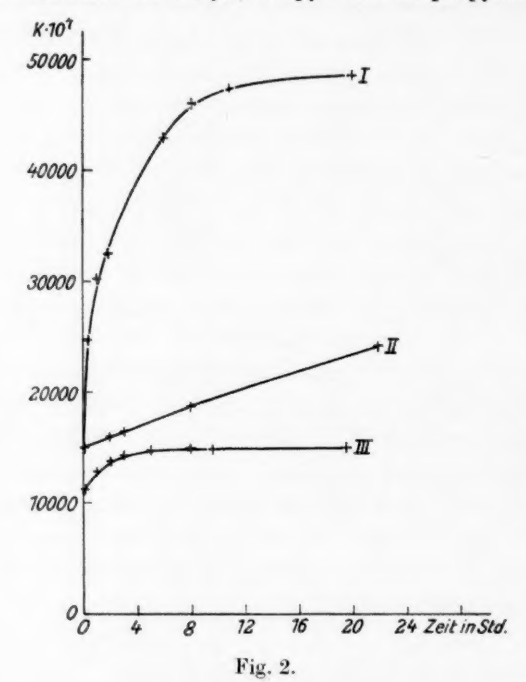


Fig. 2.

50 cm³ Lösungsmittel, 0° C.

Alkylchlorid	$AlCl_3$ in g	Benzol in cm³	$\varkappa$-Anfang	$\varkappa$-Ende	Erhöhung von $\varkappa$
Äthylchlorid (I)	1·5741	1	$4{\cdot}400 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}755 \cdot 10^{-3}$	108
Propylchlorid (II)	1·5814	1	$1{\cdot}523 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}043 \cdot 10^{-3}$	1·4
	1·5563	1	$1{\cdot}520 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}414 \cdot 10^{-3}$	1·6
Isopropylchlorid (III)	1·3128	1	$1{\cdot}384 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}772 \cdot 10^{-3}$	1·3
	1·2763	1	$1{\cdot}225 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}979 \cdot 10^{-3}$	1·6

Die Aluminiumchloridlösungen in Äthyl-, Propyl- und Isopropylchlorid entwickeln nach Benzolzusatz lebhaft HCl; die Gegenwart von HCl ist aber auf die Leitfähigkeit der genannten Lösungen ohne Einfluss, wie die Gegenversuche zeigten.

Die Zunahmen der Leitfähigkeiten nach Benzolzusatz mit der Zeit sind aus den Kurven ersichtlich.

Wie früher[1]) für Bromverbindungen dargelegt worden war, entspricht die Steigerung des Leitvermögens dem Übergang des Pseudosalzes aus der organischen und der Aluminiumhalogenverbindung in ein normales Salz durch Einlagerung ungesättigter bzw. aromatischer Kohlenwasserstoffe in das Kation. Bei dem nur als Pseudosalz vorliegenden Äthylchloridkomplex tritt so durch Einlagerung eine Steigerung von $\varkappa$ auf das 108fache ein, ganz wie bei der Bromverbindung. Bei den bereits durch HCl-Abspaltung in Einlagerungskomplexe übergeführten Propylenverbindungen kommt nur eine langsame Verdrängung des schon gebildeten ungesättigten Bestandteils durch Benzol in Frage und damit nur eine geringe Steigerung auf etwa das $1^1/_2$fache.

Nach Zusatz von 1 cm³ Benzol zu einer Lösung von 1·5741 g $AlCl_3$ in 50 cm³ Äthylchlorid steigt die Leitfähigkeit sofort auf das 26fache des Anfangswertes an und wächst noch ständig mit der Zeit. Auch beim Propylchlorid und Isopropylchlorid lässt sich nach 1 Minute die Zunahme bemerken, die dann aber nur langsam ansteigt. Nach 10 bis 12 Stunden wird bei Äthyl-, Propyl- und Isopropylchlorid das Maximum von $\varkappa$ erreicht.

Cyclohexanzusatz. Durch Zusatz von Cyclohexan zu 2·7 %iger Lösung von $AlCl_3$ in Chlorcyclohexan ist beim Stehen der Lösung keine Leitfähigkeitszunahme festzustellen. Die Versuche von HOPFF[2]), NENITZESCU und Mitarbeiter[3]), die das gleichartige Verhalten von aliphatischen bzw. hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen betreffen, sind bei sehr viel höheren Konzentrationen von $AlCl_3$ ausgeführt, bei denen dann die oben besprochene Dehydrierung unter HCl-Abspaltung einsetzt. Ausserdem zeigen in diesem Falle die Ausbeuten, die bei Acetylchlorid und Benzol 90 % d. Th., dagegen bei Acetylchlorid und Pentan bzw. Cyclohexan[2]) 15 bzw. 32 %, bei Acetylchlorid und Hexan[4]) 6 % d. Th. an Rohketon betragen, dass es sich um einen nicht ohne weiteres vergleichbaren Vorgang handelt, der nicht in homogener Lösung verläuft, sondern in der schweren, hochkonzentrierten unteren Schicht vor sich geht, die sich nach Zusatz von Kohlenwasserstoffen abscheidet. Ebenso entstehen aus Cyclohexan, Chlorcyclohexan und Aluminiumchlorid zwei Schichten. In der oberen Schicht liess sich

[1]) A. WOHL und E. WERTYPOROCH, loc. cit. [2]) HOPFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2739. 1931. [3]) C. N. NENITZESCU, D. A. ISACESCU und C. N. JONESCU, Lieb. Ann. **491**, 210. 1931. C. D. NENITZESCU und J. P. CANTUNIARI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 807. 1932. [4]) NENITZESCU, D. COSTIN und P. J. CANTUNIARI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1449. 1932.

kein $AlCl_3$ nachweisen. Die untere ölige Schicht konnte nicht auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden, weil sie nach Auflösung in Chlorcyclohexan sehr heftig unter HCl-Entwicklung reagierte.

Zusätze von Derivaten des Benzols, die aus entsprechenden Halogenverbindungen und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen.

Die Leitfähigkeitszunahmen zeigt die Zusammenstellung der Versuche.

Alkylchlorid	$AlCl_3$ in g	Kohlenwasserstoff in g	$\varkappa$-Anfang	$\varkappa$-Ende	Erhöhung von $\varkappa$
Äthylchlorid . . .	1·5779	Hexaäthylbenzol 2·7909	$5·310 \cdot 10^{-5}$	$5·388 \cdot 10^{-3}$	102
Isopropylchlorid	1·33	Isopropylbenzol 0·0864	$1·304 \cdot 10^{-3}$	$1·480 \cdot 10^{-3}$	1·1
	1·33	Isopropylbenzol 1·7280	$1·304 \cdot 10^{-3}$	$1·336 \cdot 10^{-3}$	1·03
	0·8132	Tri-isopropylbenzol 1·2309	$5·250 \cdot 10^{-4}$	$7·245 \cdot 10^{-4}$	1·41
Propylchlorid . . .	0·7154	Dipropylbenzol 1·8440	$5·115 \cdot 10^{-4}$	$7·495 \cdot 10^{-4}$	1·47

b) Äthylchlorid und Hexaäthylbenzol.

Zu einer Lösung von 50 cm³ Äthylchlorid und 0·236 Mol/Liter $AlCl_3$ wurde Hexaäthylbenzol in kleinen Mengen allmählich zugesetzt und nach Auflösen jeder Portion die Leitfähigkeit gemessen. Die anfangs gelbe Lösung geht mit steigendem Zusatz des Hexaäthylbenzols in Braunrot über. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Konzentration des Hexaäthylbenzols ständig zu und erreicht beim Verhältnis gleicher Mole $AlCl_3$ und Hexaäthylbenzol den Höchstwert, der durch weiteren Zusatz von Hexaäthylbenzol nicht verändert wird. Damit ist für $AlCl_3$ das ganz gleiche Verhalten nachgewiesen, wie es zuvor für $AlBr_3$ beschrieben wurde.

Bei Propyl- und Isopropylchlorid tritt derselbe Unterschied im Verhalten gegenüber Äthylchlorid, der vorher dargelegt wurde, in Erscheinung. Entsprechend dem Vorliegen eines reinen Pseudosalzes im ersten Falle tritt mit Zusatz von Hexaäthylbenzol eine sofortige Zunahme von $\varkappa$ ein, während im zweiten Falle eine allmähliche Verdrängung des schon eingelagerten Propylens erfolgt und so eine langsame Zunahme mit der Zeit.



III. Säurechloride.

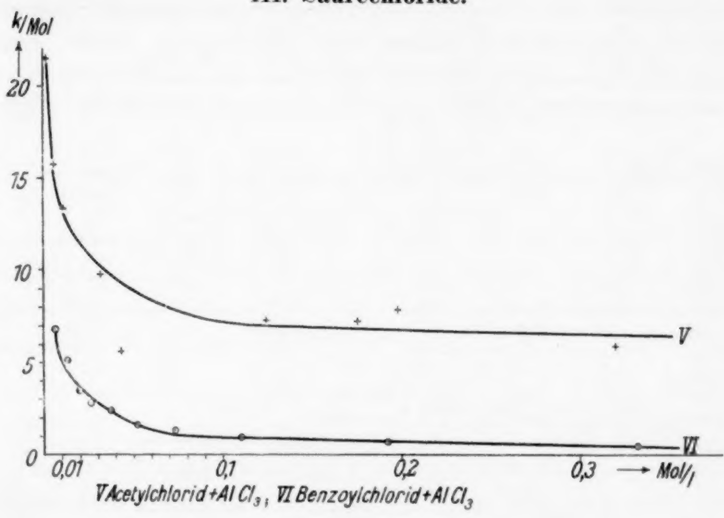


Fig. 3.

Gereinigtes Acetylchlorid und Benzoylchlorid besitzen eine kleine spezifische Leitfähigkeit bei 0° C $\varkappa = 3{\cdot}20$ bzw. $2{\cdot}99 \cdot 10^{-7}$. Diese Werte wurden bei den folgenden Berechnungen abgezogen. Sie lösen $AlCl_3$ und $AlBr_3$ sehr leicht auf, wobei die Farbe der Lösung über Gelb ins Gelbbraune übergeht. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind für:

Benzoylchlorid.	Acetylchlorid.
2·7 % $AlCl_3$ $\varkappa = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-4}$	2·3 % $AlCl_3$ $\varkappa = 1{\cdot}28 \cdot 10^{-3}$
10 % $AlCl_3$ $\varkappa = 5{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	8·20 % $AlCl_3$ $\varkappa = 4{\cdot}97 \cdot 10^{-3}$

Da das Leitvermögen vom C_2H_5Cl über C_3H_7Cl und C_6H_5COCl zu CH_3COCl aufs 40fache steigt, z. B. bei 0·02 Mol/Liter, und im zweiten Falle eine schwache, in den beiden letzten Fällen eine starke Färbung auftritt, kann man schliessen, dass die carbonylhaltigen Halogenverbindungen nicht nur Pseudosalzkomplexe, sondern wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Eintritt in das Kation auch Einlagerungsverbindungen bilden; dass diese schon vorliegen, zeigt sich dann auch bei Zusatz von Benzol und aromatischen Ketonen, die ja dem Zusatz von Hexaäthylbenzol beim Äthylchlorid entsprechen. Bei Acetylchlorid tritt für 0·065 Mol ein schwaches Minimum auf, das vermutlich auf nicht ganz zu beseitigenden Verunreinigungen beruht.

Tabelle 2. Säurechloride.

C in Mol-liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
V. Benzoylchlorid + $AlCl_3$.			
0·0038	260·0	299·5	8·0
0·0086	115·7	614·0	7·0
0·0182	54·9	683·0	3·7
0·0379	26·4	813·0	2·1
0·0612	16·3	966·0	1·6
0·0988	10·1	1151	1·2
0·1282	7·80	1412	1·1
0·1676	5·97	1532	0·9
0·2026	4·94	2015	1·0
0·2830	3·53	2533	0·9
0·3992	2·50	3415	0·9
0·6260	1·59	4835	0·8
0·6910	1·44	5224	0·8

C in Mol-liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
Va. Benzoylchlorid + $AlBr_3$.			
0·0074	135·3	504·5	6·8
0·0128	77·9	658·0	5·2
0·0201	49·8	693·0	3·5
0·0257	38·9	716·1	2·8
0·0374	26·7	760·2	2·4
0·0519	19·2	806·1	1·6
0·0727	13·7	912·0	1·3
0·1100	9·9	1048	0·95
0·1916	5·22	1302	0·70
0·3884	2·58	1940	0·50
0·6360	1·57	2735	0·40
0·9670	1·03	3672	0·40

C in Mol-liter	V in Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\varkappa$/Mol
VI. Acetylchlorid + $AlCl_3$.			
0·0024	422·0	509·0	21·5
0·0064	156·7	1018	15·8
0·0107	93·2	1423	13·3
0·0220	45·5	2150	9·8
0·0438	22·8	2470	5·6
0·1263	7·91	9310	7·3
0·1751	5·71	12790	7·3
0·1982	5·04	16170	8·1
0·2412	4·14	13150	5·6
0·3204	3·12	22880	7·1
0·3916	2·55	26520	6·7
0·4370	2·29	33280	7·5
0·5240	1·90	39180	7·4
0·6260	1·59	49790	7·9

a) Zusätze zu Acetyl- und Benzoylchlorid.

50 cm³ Lösungsmittel.

Säurechlorid	$AlCl_3$ in g	Benzol in cm³	$\varkappa$-Anfang	$\varkappa$-Ende	Erhöhung von $\varkappa$
Acetylchlorid 0° C . .	1·38	1	$1·639 \cdot 10^{-3}$	$2·385 \cdot 10^{-3}$	1·5
Benzoylchlorid 18° C	5·1907	5	$5·224 \cdot 10^{-4}$	$8·500 \cdot 10^{-4}$	1·6
	5·1888	4	$5·220 \cdot 10^{-4}$	$1·111 \cdot 10^{-3}$	2·1
	$AlBr_3$ 11·6034	5	$3·672 \cdot 10^{-4}$	$4·000 \cdot 10^{-4}$	1·1

Auch hier entweicht HCl nach Zusatz von Benzol zu entsprechenden Lösungen. Dabei geht bei Acetylchlorid die ursprüngliche gelbe Färbung in Dunkelgrün über, bei Benzoylchlorid bleibt die

Lösung braun. Nach 22 Stunden beträgt die Endleitfähigkeit in beiden Fällen das $1^1/_2$fache des Anfangswertes, wie bei den Propylchloridlösungen. Beim Acetylchlorid tritt nach 6 Stunden unter Trübung der Lösung ein Minimum auf, beim weiteren Stehen der Lösung verschwindet die Trübung und die Leitfähigkeit erreicht ihren Höchstwert.

b) Acetylchlorid und Acetophenon, Benzoylchlorid und Benzophenon.

50 cm³ Lösungsmittel.

Säurechlorid	$AlCl_3$ in g	Keton in g	$\varkappa$-Anfang	$\varkappa$-Ende	Erhöhung von $\varkappa$
Acetylchlorid	1·3200	Acetophenon 1·1950	$1{\cdot}650 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}769 \cdot 10^{-3}$	1·1
Benzoylchlorid . . .	5·1448	Benzophenon 7·8295	$4{\cdot}000 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}208 \cdot 10^{-4}$ (gleich)	1·3
		nach 10 Stunden		$7{\cdot}550 \cdot 10^{-4}$	1·9

Nach dem Zusatz von Acetophenon zur Acetylchlorid- + $AlCl_3$-Lösung treten ähnliche Erscheinungen wie beim Zusatz von Benzol auf.

Etwas anders verhält sich Benzoylchlorid bei Zusatz von Benzophenon. Die Leitfähigkeit verändert sich bis zu 0·6 Mol/Liter fast gar nicht, und erst bei weiterem Zusatz nimmt sie etwas zu. Beim Stehen der Lösung nimmt die Leitfähigkeit zu, weil wahrscheinlich die Bildung des Komplexsalzes einige Zeit erfordert. Die Färbungen der Lösungen sind wie beim Benzolversuch.

Pentan- bzw. Cyclohexanzusatz. Durch Zusatz von Pentan bzw. Cyclohexan zu $AlCl_3$-Lösung in Acetylchlorid lässt sich beim Stehen keine Leitfähigkeitszunahme feststellen. Das steht mit dem oben dargelegten Verhalten im Einklang, wonach erst bei hohen $AlCl_3$-Konzentrationen Dehydrierungen und Aufspaltungen einsetzen, die zu ungesättigten Verbindungen führen. Werden aber nach Hopff[1]) 250 cm³ Cyclohexan oder Pentan mit etwa 125 g $AlCl_3$ und 80 cm³ Acetylchlorid zusammengebracht, so fällt ein Öl aus[2]), das nun nach Auflösung in Acetylchlorid ein spezifisches Leitvermögen von 4·800 bzw. $2{\cdot}200 \cdot 10^{-3}$ zeigt, während die Pentan- und Cyclohexanlösungen, die nur geringe Mengen $AlCl_3$ enthalten, nicht leiten.

[1]) Hopff, loc. cit. [2]) Aus Pentan wurden 215 g Öl erhalten, in 60 g Acetylchlorid gelöst; aus Cyclohexan 200 g erhalten, und in 100 g Acetylchlorid gelöst, zeigen die oben angegebenen Leitfähigkeiten.

IV. Überführungsversuche.

Da die Leitfähigkeitsversuche zeigten, dass nach Zusatz von Benzol zu der Lösung eines Alkyl- oder Säurechlorids mit $AlCl_3$ leitende Komplexe, die den Charakter der echten Salze hatten, entstehen, wurde versucht, auch hier die Art der Komplexe durch Überführungen festzustellen. Die Versuche wurden mit derselben Apparatur ebenso wie beim $AlBr_3$[1]) ausgeführt.

Alkylchloride.

Es wurden so elektrolysiert die Lösungen von $AlCl_3$, Äthyl-, Propyl- und Isopropylchlorid ohne (Nr. 1) und mit Zusatz von Hexaäthylbenzol (Nr. 6) bzw. Propyl- (Nr. 8, 9) und Isopropylbenzol (Nr. 11, 12, 13), und zwar sofort nach dem Zusatz; weitere Lösungen unter Zusatz von Benzol nach 20 Stunden Stehen (Nr. 2, 3, 4, 5, 7, 10). Zu jedem Versuch wurden 50 cm³ Lösungsmittel verwendet, die in der Tabelle angegebene Menge von $AlCl_3$ und Kohlenwasserstoff zugesetzt und der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse dauerte 2 Stunden. Beim Stromdurchgang teilen sich die Flüssigkeiten in zwei Schichten wie beim Äthylbromid, wobei die anodische ungefähr 14 cm³ der Lösung enthielt, die Lösung färbt sich braun. Die anodische Schicht ist etwas dunkler als die kathodische. Dann wurden die Schichten, jede für sich, ausgelassen und mit eiskaltem Wasser zersetzt, Kohlenwasserstoffe mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und Äther mit überschüssigem Alkylchlorid und Benzol auf dem Wasserbad aus einem ERLENMEYER-Kolben abdestilliert. Um Benzol vollständig wegzujagen, wurde $^3/_4$ Stunde auf 100° C erhitzt und der Kohlenwasserstoff nach Abkühlen im Exsiccator gewogen. In der wässerigen Lösung wurde Aluminium gravimetrisch bestimmt. Es wurden folgende Überführungen gemacht:

Tabelle 3. Alkylchloride.

Versuch Nr.	Chlorid 50 cm³	$AlCl_3$ in g	Kohlenwasserstoff	Dauer des Versuchs	Al in g		Kohlenwasserstoff in g	
					Kathode	Anode	Kathode	Anode
1	Äthylchlorid	gesättigt	—	2 Std.	0·4512	0·1665	—	—
2	„	1·5741	1 cm³ Benzol	7 Min.	0·2420	0·1005	1·5626	0·6711
3	„	1·57	„	15 „	0·2146	0·0956	1·4135	0·4990
4	„	1·47	„	2 Std.	0·0626	0·1636	1·5306	0·3462
5	„	1·54	„	2 „	0·1158	0·2160	1·9768	0·3908
6	„	1·55	2·74 g Hexaäthylbenzol	2 „	0·1058	0·1910	2·2276	0·3582
7	Propylchlorid	1·59	1 cm³ Benzol	4 „	0·1525	0·1405	2·4038	0·9085

[1]) E. WERTYPOROCH, loc. cit.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Chlorid 50 cm³	$AlCl_3$ in g	Kohlenwasserstoff	Dauer des Versuchs	*Al* in g		Kohlenwasserstoff in g	
					Kathode	Anode	Kathode	Anode
8	Propylchlorid	0·7154	1·6880 g Dipropylbenzol	2 Std.	0·0723	0·0850	1·9610	0·5059
9	Isopropylchlorid	0·74	1·6880 g Dipropylbenzol	1 „	0·0810	0·0645	1·8244	0·7161
10	„	1·3128	1 cm³ Benzol	2 „	0·0882	0·1545	2·3253	0·8135
11	„	1·33	1·7280 g Isopropylbenzol	2 „	0·0973	1·5101	2·6298	0·8473
12	„	0·8132	1·2309 g Tri-isopropylbenzol	2 „	0·0835	0·0804	1·3715	0·4303
13	„	0·72	1·1980 g Tri-isopropylbenzol	4 „	0·0705	0·0865	1·3203	0·4785

Säurechloride.

Bei Überführungen mit Säurechloriden als Lösungsmittel entstehen die Schichten in der Mitte und sind nach 1/2 Stunde genau zu erkennen. Im Gegensatz zu Alkylchloriden ist hier die anodische Schicht heller als die kathodische. Bei längerer Dauer der Überführung verschiebt sich die dunkle Schicht immer weiter zur Anode, so dass die Schichten schliesslich nicht mehr zu erkennen sind. Bei Acetyl- und Benzoylchlorid dauert die Elektrolyse 2 Stunden. Die Schichten wurden ebenso wie bei Alkylchloriden verarbeitet. Bei Acetylchlorid muss man wegen der stürmischen Reaktion mit Wasser sehr vorsichtig die Ausschüttelung mit eiskaltem Wasser vornehmen.

Beim Benzoylchlorid tritt eine Komplikation auf, da beim Ausschütteln mit eiskaltem Wasser sich in grossen Mengen Benzoesäure bildet, die sofort mit Benzoylchlorid unter Bildung von Benzoesäureanhydrid reagiert. Bei Vakuumdestillation lässt sich Benzoylchlorid leicht, dagegen Benzophenon und Benzoesäureanhydrid nicht vollständig voneinander trennen. Eine bessere Trennung lässt sich mit salzsaurem Hydroxylamin als Benzophenonoxim erzielen, wobei allerdings auch nur 80 bis 90 % des angewandten Benzophenons erhalten werden.

Das erhaltene Benzoesäureanhydrid hat F.P. 42° C, Mischprobe 42° C.

Das erhaltene Benzophenonoxim hat F.P. 141° C, Mischprobe 140° C.

Im Vorversuch wurde festgestellt, dass aus 50 cm³ Benzoylchlorid (60·55 g) nach dreimaligem Ausschütteln mit eiskaltem Wasser und Verarbeitung 3·6 g Benzoesäureanhydrid (F.P. 42° C) (6 %) erhalten wurden. Nach gleicher Verarbeitung von $AlCl_3$-Lösung in Benzoylchlorid nach der Elektrolyse wurden nach ½ und nach 2 Stunden 5·8 bzw. 6·8 g Benzoesäureanhydrid bei gleichen $AlCl_3$-Mengen erhalten (9·5 bzw. 11·1 %) (Versuch Nr. 22, 21). Bei Gegenwart von Benzol (Versuch Nr. 23, 24, 25) entstehen ausser Benzophenon mit der Zeit der Elektrolyse steigende Mengen von Benzoesäureanhydrid.

Berechnung des Versuchs Nr. 25.

Anode + Kathode: Kohlenwasserstoffe	24·9273
80 % ige Ausbeute an Benzophenon[1]) aus 5 cm³ Benzol . .	8·2000
Gebildetes Benzoesäureanhydrid	16·7273

Als Benzophenonoxim liessen sich 6·800 g Benzophenon nachweisen (83 %).

Beim Benzoylchlorid kann man auf Grund dieser Tatsache das Vorhandensein der Einlagerungsprodukte mit $AlCl_3$ annehmen, wobei das so aktivierte Benzoylchlorid sehr leicht mit Wasser[2]) zu Benzoesäure und schliesslich zu Benzoesäureanhydrid sich umsetzt.

Tabelle 4. Acylchloride.

Versuch Nr.	Chlorid 50 cm³	$AlCl_3$ in g	Kohlenwasserstoff	Dauer des Versuchs	Al in g		Kohlenwasserstoff in g	
					Kathode	Anode	Kathode	Anode
14	Acetylchlorid	1·3	—	2 Std.	0·1138	0·1428	—	—
15	„	4·34	1 cm³ Benzol	2 „	0·3805	0·4870	0·5292	0·4605
16	„	1·38	„	2 „	0·0977	0·1745	0·3161	0·2235
17	„	1·33	2·3690 g Acetophenon	1 „	0·1334	0·1218	1·2402	1·0568
18	„	1·37	1·5450 g Acetophenon	½ „	0·1099	0·1452	0·3805	0·3919
19	„	2·77	1 cm³ Pentan	2 „	0·2565	0·2539	0·1329	0·0724

[1]) Nach G. Gattermann, Praxis der organischen Chemiker, S. 325. 1928.
[2]) Vgl. die in der Technik ausgeführte Hydrolyse von $C_6H_5CCl_3$ bei Gegenwart von wenig wasserfreiem $FeCl_3$ und nachherigem Zusatz von Wasser. Schultze, D.R.P. 82927, 85493. Frdl. 4, 143, 145. Die Spaltung lässt sich auch zu C_6H_5COCl durchführen.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Chlorid 50 cm³	$AlCl_3$ in g	Kohlenwasserstoff	Dauer des Versuchs	Al in g		Kohlenwasserstoff in g	
					Kathode	Anode	Kathode	Anode
20	Acetylchlorid	3·23	1 cm³ Cyclohexan	2 Std.	0·2592	0·3440	0·3682	0·1962
21	Benzoylchlorid	5·24	—	2 „	0·5489	0·4761	4·1434	2·6106
22	„	5·25	—	½ „	0·3187	0·4846	2·9228	2·8735
23	„	1·3	1 cm³ Benzol	2 „	0·1278	0·1409	5·4984	2·7225
24	„	5·2	4 cm³ Benzol	2 „	0·4157	0·4104	6·5885	5·0677
25	„	5·1907	5 cm³ Benzol	4 „	0·3536	0·4825	16·7677	8·1596
26	„	5·20	5 cm³ Benzol	½ „	0·4068	0·4323	—	—
27	„	5·1448	7·2895 g Benzophenon	2 „	0·4179	0·3809	13·0462	8·9570

Tabelle 5. Molekulares Verhältnis.

Versuch Nr.	$AlCl_3$ in g	Kathode		Anode		Zeit	Chlorid
		Kohlenwasserstoff	Aluminium	Kohlenwasserstoff	Aluminium		
1	—	—	2·7	—	1	2 Std.	Äthylchlorid
2	1·5741	2·3	2·3	1	1	7 Min.	
3	1·57	2·8	2·3	1	1	15 „	
4	1·47	4·4	1	1	2·6	2 Std.	
5	1·54	5	1	1	1·9	2 „	
6	1·55	5	1	1	1·9	2 „	
7	1·59	2·7	1·1	1	1	4 „	Propylchlorid
8	0·7154	3·9	1	1	1·2	2 „	
9	0·74	2·6	1·3	1	1	2 „	
10	1·3128	2·9	1	1	1·8	2 „	Isopropylchlorid
11	1·33	3·1	1	1	1·6	2 „	
12	0·8132	3·2	1	1	1	2 „	
13	0·72	2·8	1	1	1·3	4 „	
14	1·3	—	1	—	1·3	2 „	Acetylchlorid
15	4·34	1·2	1	1	1·3	2 „	
16	1·38	1·4	1	1	1·8	2 „	
17	1·33	1·2	1	1	1	1 „	
18	1·37	1	1	1	1·4	½ „	
19	2·77	1·9	1	1	1	2 „	
20	3·23	1·9	1	1	1·4	2 „	
21	5·24	1·6	1·2	1	1	2 „	Benzoylchlorid
22	5·25	1	1	1	1·6	½ „	
23	1·3	2	1	1	1·1	2 „	
24	5·2	1·3	1	1	1	2 „	
25	5·1907	2	1	1	1·4	4 „	
26	5·20	—	1	—	1·1	½ „	
27	5·1448	1·5	1·1	1	1	2 „	

Es ist früher gefunden worden[1]), dass in Äthylbromidlösungen von $AlBr_3$ bei Gegenwart von Kohlenwasserstoff vier Kohlenwasserstoffmoleküle mit 1 Al an die Kathode wandern, so dass das Salz auf Grund der Analyse die Zusammensetzung

$$[Al(C_2H_5Br)_n(C_{18}H_{30})_4](AlBr_4)_3$$

hat. Hier kann man auf das Vorhandensein des Komplexes

$$[Al(C_2H_5Cl)_n(C_{18}H_{30})]_4AlCl_6$$

schliessen. Wie auch nach dem sonstigen Verhalten anderer halogenhaltiger Lösungsmittel zu erwarten wäre, sind hier durch die Überführung festgesetzte Einlagerungsbedingungen anders. Denn da die von vornherein schon bei der HCl-Abspaltung entstandenen Kohlenwasserstoffe bzw. die an sich einlagerungsfähigen Carbonylverbindungen salzbildend wirken, können die nun hinzugefügten Kohlenwasserstoffe, wie schon oben dargelegt, nur durch weiteres Hinzutreten oder teilweise Verdrängung eingelagert werden, so bleiben sie der Menge nach (pro 1 Al) sehr erheblich unterhalb der früher gefundenen Molverhältnisse.

Verunreinigungen.

Durch die Leitfähigkeitsmessungen und durch das regelmässige Ansteigen derselben lässt sich sehr genau die Reinheit der Präparate feststellen. Als Verunreinigungen kommen hauptsächlich Spuren von entsprechenden Alkoholen in Betracht, z. B. bei Äthylchlorid oder Äthylbromid lässt sich dies direkt nachweisen (Jodoformprobe).

Das nichtgereinigte Äthylchlorid (Dr. Henning) und einmal sublimiertes $AlCl_3$ zeigen folgendes Bild: Bei nichtgereinigtem ist die Zunahme im Gegensatz zu reinem Produkt ganz plötzlich (bei 0·00386 Mol/Liter), dann fällt $\varkappa$ zurück und erreicht bei 0·2 Mol/Liter ein Maximum.

Ähnlich verhält sich Äthylbromid. Anfangs steigt die Leitfähigkeit ganz regelmässig. Bei 0·05 Mol/Liter $AlBr_3$ steigt sie aber steil nach oben, bildet ein Maximum und fällt wieder ab[2]). Bei 0·1 Mol/Liter $AlBr_3$ ist die Leitfähigkeit bei nichtgereinigtem Äthylbromid 20mal grösser als bei gereinigtem.

---

[1]) A. Wohl und E. Wertyporoch, loc. cit. [2]) Dabei fallen rhombische Kristalle vom F.P. 105° (im zugeschmolzenen Röhrchen) aus. Diese Kristalle werden wohl mit den Kristallen identisch sein, die von H. Funk, J. Schormüller und W. Hensinger (Z. anorg. Ch. **205**, 365. 1932) aus Äthylalkohol, $AlBr_3$, erhalten wurden (F.P. 104° C).

Auch beim Isopropylchlorid ist die Verunreinigung genau zu erkennen. Bis zu 0·038 Mol/Liter $AlCl_3$ ist die Zunahme regelmässig, fällt dann ab und bildet bei 0·068 Mol/Liter $AlCl_3$ ein Minimum und steigt dann wieder ganz regelmässig, wie bei reinem Isopropylchlorid.

Nach Zusatz von 3 Tropfen Alkohol zu Äthylbromid fällt die Leitfähigkeit auf das 7fache des ursprünglichen Wertes zurück. Nach weiterem Zusatz von Alkohol steigt sie wieder an (1 Tropfen absoluter Alkohol = 0·0263 g).

Zusammenfassung.

1. Die molare Leitfähigkeit von $AlCl_3$ in C_2H_5Cl durch Solvatbildung der Autokomplexe liegt um etwa das Doppelte höher als für $AlBr_3$ in C_2H_5Br, zeigt aber dieselbe Konstanz innerhalb des ganzen untersuchten Konzentrationsgebiets, lässt also auf eine hohe Stabilität der Autokomplexe schliessen, die bei der Verdünnung nicht merklich zerfallen, aber bei ihrer geringen Konzentration vollständig dissoziiert sind.

2. Bei Propyl-, Isopropyl- und Cyclohexylchlorid liegt das molare Leitvermögen um etwa das 30fache höher. Das erklärt sich durch Bildung von Propylen bzw. Cyclohexylen und Einlagerung in das Komplex. Die Leitfähigkeit, Färbung und HCl-Abspaltung nimmt dementsprechend mit der Konzentration des $AlCl_3$ und der damit verknüpften stärkeren Propylenbildung stark zu.

3. Benzoylchlorid und Acetylchlorid zeigen durch die weitere Zunahme des molaren Leitvermögens, dass auch hier, und zwar ohne eine Vorreaktion, die mit HCl-Abspaltung verbunden ist, mit $AlCl_3$ salzartige Komplexe entstehen, in denen die Carbonylverbindungen wie ungesättigte Kohlenwasserstoffe in das Kation eingelagert sind. Aus den Kurven ergibt sich für einen Vergleich bei derselben molaren Konzentration von Aluminiumhalogenverbindungen pro Liter beispielsweise 0·02 Mol/Liter die molare Leitfähigkeit für Äthylchlorid, Chlorcyclohexan, Propyl-, Isopropyl-, Benzoyl- und Acetylchlorid wie 0·2 : 0·4 : 0·9 : 2·1 : 3·5 : 11·6.

4. Benzolzusatz bedingt in allen Fällen die Bildung der alkylierten bzw. acylierten Verbindungen, und die schon früher beim $AlBr_3$ gefundene Zunahme der Leitfähigkeit; sie steigt aber beim Äthylchlorid, bei dem ohne dies nur das Pseudosalz vorliegt, auf das 108fache, bei allen anderen, die schon Kationkomplexe enthalten, auf das $1^1/_2$fache.

5. Das von Hopff und Nenitzescu beschriebene gleichartige Verhalten von hydroaromatischen und aromatischen bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen tritt erst bei sehr hohen Konzentrationen von $AlCl_3$ auf, während in Konzentrationen, bei denen mit aromatischen bzw. ungesättigten Verbindungen hohe Leitfähigkeiten und Reaktion eintritt, Cyclohexan und Hexan keine Leitfähigkeit oder Reaktion zeigen.

6. Auf Grund der Überführungsversuche lässt sich bei Äthylchlorid als Lösungsmittel, ähnlich wie es schon bei Äthylbromid gefunden war, die Wanderung der vier Kohlenwasserstoffmoleküle mit 1 *Al* an die Kathode feststellen. Bei Propyl-Isopropylchlorid, die nach *HCl*-Abspaltung einlagerungsfähige Kohlenwasserstoffe, bei Acetyl- bzw. Benzoylchlorid, die als Carbonylverbindungen selbst salzbildend wirken, können hinzugefügte Kohlenwasserstoffe nur durch Hinzutreten oder Verdrängung eingelagert werden, dementsprechend liegen die an die Kathode wandernden Mengen des Kohlenwasserstoffs unterhalb der bei Äthylchlorid gefundenen Molverhältnisse.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu grossem Dank verbunden.

Brechungsindex flüssiger Gemische mit Benzol als Komponente.

Von

N. A. Puschin und P. G. Matavulj.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 9. 32.)

Es wurde der Charakter der n—c-Diagramme (Brechungsindex—Konzentration) für den Fall, dass das Lösen einer assoziierten Substanz mit einer Verminderung des Assoziationsgrades verbunden ist, untersucht. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet und als gelöste Stoffe einige Phenole und Amine.

In dieser Arbeit wurde der Brechungsindex von Mischungen von Benzol mit Anilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin, Pyridin, Chinolin, *o*- und *m*-Kresol, Guajakol und *o*-Chlorphenol mittels des Refraktometers nach Abbe bei der Temperatur von 16·5° bestimmt.

Zur Arbeit wurden reinste Handelspräparate weiter gereinigt, bis sich ein konstanter Wert für den Brechungsindex einstellte.

Benzol (zur Molekulargewichtsbestimmung) gab nach mehrmaliger Destillation folgende Werte für den Brechungsindex:

$t =$	16·5°	20°	30°	40°	50°	60°
$n_D =$	1·5033	1·5010	1·4943	1·4877	1·4811	1·4744

Hieraus ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex ein Wert $\frac{dn}{dt} = 0·000665$, welcher zwischen 16·5° und 60° konstant ist.

Für den Brechungsindex des Benzols werden folgende Werte (bei verschiedenen Temperaturen) angegeben:

Weegmann[1]	Zavidzki[2]	Hess[3]	Drude[4]	Buchkremer[5]
$n_D^{20} = 1·50144$	$n_D^{25·2} = 1·49779$	$n_D^{15} = 1·50452$	$n_D^{16} = 1·5033$	$n_D^{20} = 1·50001$

[1]) Weegmann, Z. physikal. Ch. **2**, 218. 1888. [2]) Zavidzki, Z. physikal. Ch. **35**, 129. 1900. [3]) Hess, Wien. Ber. **114**, 1231. 1905. [4]) Drude, Z. physikal. Ch. **23**, 265. 1897. [5]) Buchkremer, Z. physikal. Ch. **6**, 161. 1890.

Wenn man mittels des oben angeführten Wertes von $\frac{dn}{dt}$ diese verschiedenen Brechungsindexe auf die Temperatur von 16·5° umrechnet, so ergeben sich folgende Werte:

	Weegmann	Zavidzki	Hess	Drude	Puschin u. Matavulj	Buchkremer
$n_D^{16·5}$ =	1·5038	1·5036	1·5035	1·5033	1·5033	1·5023

Der von uns für den Brechungsindex des Benzols gefundene Wert stimmt vollkommen mit dem von Drude gefundenen überein.

In den unten angeführten Tabellen und Fig. 1 sind die von uns erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Benzol—Anilin.

Gewichts-proz. Anilin	$n_D^{16·5°}$
0	1·5033
12·9	1·5136
24·0	1·5226
34·4	1·5315
43·5	1·5386
53·8	1·5474
63·3	1·5557
73·3	1·5648
81·8	1·5718
90·9	1·5797
100	1·5874

Benzol—Dimethylanilin.

Gewichts-proz. Dimethyl-anilin	$n_D^{16·5°}$
0	1·5033
18·6	1·5134
28·2	1·5187
41·4	1·5262
52·3	1·5322
61·0	1·5373
69·5	1·5420
77·8	1·5469
85·7	1·5515
93·1	1·5557
100	1·5599

Benzol—Phenylhydrazin.

Gewichts-proz. Phenyl-hydrazin	$n_D^{16·5°}$
0	1·5033
14·1	1·5167
26·3	1·5289
37·4	1·5399
47·8	1·5508
57·8	1·5616
66·9	1·5713
76·2	1·5827
84·0	1·5911
92·0	1·6001
100	1·6094

Benzol—Chinolin.

Gewichts-proz. Chinolin	$n_D^{16·5°}$
0	1·5033
16·8	1·5228
30·4	1·5387
42·0	1·5528
52·9	1·5662
61·7	1·5782
71·0	1·5898
79·0	1·5999
86·3	1·6097
93·5	1·6192
100	1·6279

Benzol—Pyridin.

Gewichts-proz. Pyridin	$n_D^{16·5°}$
0	1·5033
10·4	1·5045
21·0	1·5056
30·6	1·50[illegible]6
40·9	1·5075
50·7	1·5082
60·5	1·5088
70·3	1·5092
80·2	1·5100
90·0	1·5106
100	1·5112

Benzol—*o*-Kresol.

Gewichts-proz. *o*-Kresol	$n_D^{16·5°}$
0	1·5033
13·8	1·5089
27·3	1·5145
38·6	1·5194
48·4	1·5236
57·9	1·5278
67·4	1·5324
76·4	1·5366
84·5	1·5403
92·6	1·5443
100	1·5478

Benzol—m-Kresol.		Benzol—Guajakol.		Benzol—o-Chlorphenol.	
Gewichts-proz. m-Kresol	$n_D^{16\cdot5^\circ}$	Gewichts-proz. Guajakol	$n_D^{16\cdot5^\circ}$	Gewichts-proz. o-Chlorphenol	$n_D^{16\cdot5^\circ}$
0	1·5033	0	1·5033	0	1·5033
14·1	1·5082	16·6	1·5088	16·8	1·5104
26·7	1·5126	27·0	1·5123	29·8	1·5163
37·3	1·5165	40·8	1·5178	42·0	1·5225
47·0	1·5205	52·2	1·5225	52·4	1·5293
57·2	1·5245	61·2	1·5266	62·7	1·5348
66·9	1·5284	70·5	1·5306	71·3	1·5400
76·6	1·5322	79·0	1·5346	78·9	1·5453
84·0	1·5353	86·0	1·5382	86·3	1·5506
92·5	1·5389	93·4	1·5418	93.3	1·5559
100	1·5419	100	1·5452	100	1·5612

Mehrere Untersuchungen, ausgeführt mittels verschiedener Methoden, lassen schliessen, dass Benzol eine gar nicht oder nur schwach assoziierte Substanz ist, während die in den Tabellen angeführten Phenole und Amine zweifellos assoziierte — erstere sogar sehr stark — Substanzen sind. Man kann als sehr wahrscheinlich annehmen, dass beim Lösen in Benzol die assoziierten Moleküle der Phenole und Amine teilweise einem Zerfall unterliegen. Dies muss zu einer Verminderung der Dichte der Mischungen, im Vergleich zu der nach der Mischungsregel zu erwartenden, und zu einer entsprechenden Verminderung des Brechungsindex führen. Und tatsächlich zeigt von allen neun binären Systemen, die als eine Komponente Benzol enthalten, nur eines, und zwar das System Benzol—Pyridin, eine schwach konkave $n-c$-Kurve gegen die Konzentrationsachse. In den übrigen acht Systemen verlaufen die $n-c$-Kurven konvex gegen die Konzentrationsachse (Fig. 1), was bedeutet, dass der Brechungsindex kleiner ist als der, den man nach der Mischungsregel erwarten könnte. Hieraus kann man mit grosser Wahr-

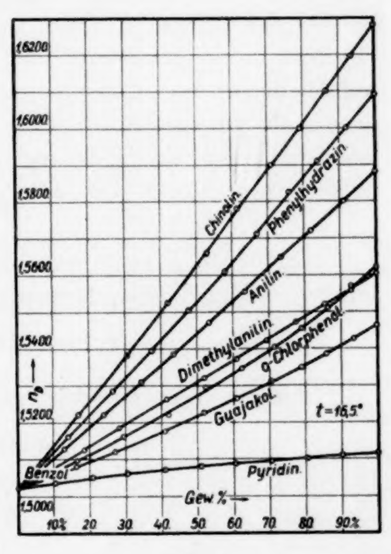


Fig. 1.

scheinlichkeit die umgekehrte Schlussfolgerung ziehen, dass der konvexe Charakter der $n-c$-Diagramme gegen die Konzentrationsachse dem Zerfall der assoziierten Moleküle in der flüssigen Mischung entspricht. Dies bezieht sich auf die Mischungen von Benzol mit Anilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin, Chinolin, *o*-, *m*- und *p*-Kresol, Guajakol und *o*-Chlorphenol. Bei der Lösung in Benzol unterliegen die oben erwähnten Substanzen augenscheinlich einer Dissoziation. Zu demselben Schluss, für die Mischung von Benzol mit Guajakol, führte auch die Untersuchung der Viscosität dieser Substanzen[1]).

In den Mischungen aber von Benzol mit Pyridin, bei denen die erhaltene $n-c$-Kurve schwach konvex gegen die Konzentrationsachse verläuft, besteht die Möglichkeit der Bildung von Komplexen in der flüssigen Phase, die die Zusammenziehung der Mischung bewirken.

Zusammenfassung.

Es wurde der Brechungsindex von neun binären Systemen, die einerseits aus Benzol und andererseits aus *o*- und *m*-Kresol, Guajakol, *o*-Chlorphenol, Anilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin, Chinolin und Pyridin zusammengesetzt sind, untersucht. Dabei wurde bewiesen, dass in den ersten acht Systemen die Kurve des Brechungsindex konvex gegen die Konzentrationsachse verläuft, was am allerwahrscheinlichsten durch die Verminderung des Assoziationsgrades der assoziierten Substanzen beim Lösen in Benzol zu erklären ist.

Herrn Dr. I. Rikovski, der uns bei der Ausführung der Messungen behilflich war, sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus.

[1]) N. Puschin und T. Pinter, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 211. 1929.

Belgrad, Aus dem chemischen Institut der medizinischen Fakultät.

Der thermische Zerfall des Äthylamins.

Von

Hans-Joachim Schumacher und **E. O. Wiig**[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 32.)

Es wird der thermische Zerfall des Äthylamins eingehend untersucht. Hierbei wird, im Gegensatz zu Austin Taylor, nach dem die Reaktion homogen ist, und nach der ersten Ordnung verläuft, gefunden, dass sie heterogen ist, und dass der Reaktionsverlauf weitgehend vom Gefässmaterial und Druck abhängt.

Einleitung.

Die Kinetik des Äthylaminzerfalls ist von A. Taylor[2]) zwischen 500° und 550° C bei Drucken von mehreren hundert Millimetern bis herab zu 50 mm *Hg* untersucht worden. Nach seinen Angaben verläuft die Reaktion insbesondere bei kleineren Drucken streng monomolekular, bei höheren Drucken treten infolge von Kondensation des entstandenen Äthylens Komplikationen auf, die aber von geringer Bedeutung sind. Auf die Reaktion sollen eine Vergrösserung der Oberfläche und der Zusatz von nichtreagierenden Fremdgasen — H_2, N_2 und NH_3 — ohne Einfluss sein. Die Druckzunahme nach Ende der Reaktion beträgt 100%. Man hätte demnach also einen Zerfall von $C_2H_5NH_2$ in C_2H_4 und NH_3 anzunehmen.

Ziel und Zweck der folgenden Untersuchung war ursprünglich, den Zerfall bis zu kleinen Drucken herab zu verfolgen, um in das Gebiet zu gelangen, in dem die monomolekulare Konstante absinkt und die Reaktion bimolekular wird. Es sei bereits hier mitgeteilt, dass sich diese Untersuchung erübrigte, da es uns nicht gelang, die Ergebnisse von A. Taylor zu reproduzieren. Nach unseren Versuchen ist die Reaktion weder homogen noch rein monomolekular, noch findet ein Zerfall in Äthylen und Ammoniak statt; sie ist vielmehr heterogen und Reaktionsverlauf sowie -ordnung sind gefässabhängig.

---

[1]) E. O. Wiig, Rockefeller Fellow. [2]) A. Taylor, J. physical Chem. **34**, 2761. 1930.

Apparatur und Versuche.

Der Fortgang der Reaktion, die unter Druckzunahme verläuft, wurde durch Druckmessungen ermittelt. Es wurden Reaktionsgefässe aus Jenaer Glas und aus Quarz verwendet; sie hatten alle die gleiche Form (siehe Fig. 1) und annähernd gleiches Volumen (etwa 400 cm^3). Eine 1 mm weite Kapillare verband sie mit einem empfindlichen Quarzmanometer, das als Nullinstrument diente, und einem Glasventil. Von diesem ging ein System von Leitungen zu der Pumpe und zu den Vorratsgefässen des Äthylamins und der Zusatzgase. In den Leitungen, die mit den Reaktionsteilnehmern in Berührung kamen, waren die Hähne durch Glasventile ersetzt. Es war also alle Gewähr für ein exaktes Arbeiten gegeben.

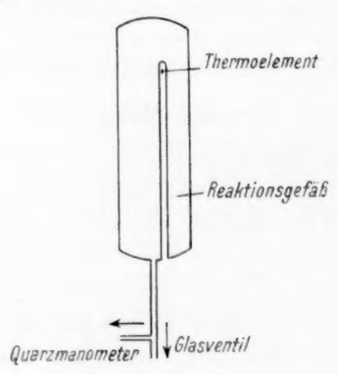


Fig. 1.

Wenn das Reaktionsgefäss einmal angesetzt war, kam es nicht mehr mit der Atmosphärenluft in Berührung. Es war in einen elektrisch geheizten und regulierten Aluminiumofen eingelassen, dessen Konstruktion sich in früheren Arbeiten bewährt hatte[1]). Die Temperatur, die auf $\pm 1\%$ konstant gehalten wurde, konnte mittels eines geeichten Silber-Platin-Thermoelements gemessen werden, dessen Lötstelle sich im Innern des Reaktionsgefässes (siehe Fig. 1) befand.

Das verwendete Äthylamin war reinstes Fabrikat von Merck oder Kahlbaum. Es wurde noch zweimal fraktioniert destilliert und stets mit Eis gekühlt aufbewahrt.

Die Versuche wurden stets so ausgeführt, dass zunächst auf Versuchstemperatur angeheizt und gepumpt wurde. Dann wurde Äthyl-

---

[1]) M. Bodenstein und Plaut, Z. physikal. Ch. **110**, 400. 1924.

amin bis zum gewünschten Druck eingelassen. Der Enddruck wurde bestimmt entweder durch genügend langes Erhitzen oder durch graphische Extrapolation vom Druck zur Zeit t zum Druck zur Zeit ∞.

In den folgenden Versuchen bedeutet „Quarz“ bzw. „Hartglas“ das Material des Reaktionsgefässes, „Oberfläche“ einen Versuch mit vergrösserter Oberfläche, T die Temperatur in Celsiusgraden, t die Zeit in Minuten, P den Gesamtdruck in Millimeter Hg, P_{Br} denselben in Millimeter Bromnaphthalin, je nachdem, ob mit einem Quecksilber- oder Bromnaphthalinmanometer gemessen wurde; k ist die von Punkt zu Punkt berechnete monomolekulare Konstante $\left(k = \frac{2,3}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2}\right)$. Da die wirklich vorhandene, noch unzersetzte Menge Äthylamin zu den einzelnen Zeitpunkten nicht ohne weiteres bekannt war, wurde als Mass hierfür die noch zu erwartende Druckänderung, also die Differenz von P zur Zeit t_∞ und P zur Zeit t_x angenommen. Eine solche Rechnungsweise hat nur Sinn, wenn während der ganzen Versuchszeit im wesentlichen die gleichen Reaktionen statthaben. Dies scheint aber aus dem Verlauf der Versuche zu folgen.

Am Kopf der Versuche steht ausserdem noch die Versuchsnummer, die Menge Äthylamin zur Zeit $t = 0$ (das ist die Zeit, bei der die erste Ablesung vorgenommen wurde) und die Gesamtdruckzunahme in Prozenten des bei $t = 0$ vorhandenen Druckes. Besonders bei den sehr schnell verlaufenden Versuchen ist bei $t = 0$ bereits ein beträchtlicher Teil des Äthylamins zerfallen, da die Einfüllzeit selten kleiner als $^1/_2$ Minute war. Der bei t_0 gemessene Druck gibt also nur eine obere Grenze für die wirklich vorhandene Menge Äthylamin. Hierdurch ist auch wenigstens teilweise die Streuung der Werte des Gesamtdruckzuwachses zu erklären.

Aus den Versuchen geht nun in aller Deutlichkeit hervor, dass die Zerfallsgeschwindigkeit stark von der Art der Oberfläche (siehe die Versuche mit Quarz und Hartglas), von dem Verhältnis Oberfläche zu Volumen, von der Anwesenheit der Zerfallsprodukte, vom zugesetzten H_2O und, falls mehrere Versuche hintereinander gemacht wurden, von der Dauer des Evakuierens abhängt. Bei den bei 510° im Quarzgefäss ausgeführten Versuchen findet man ausserdem noch eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Druck des Äthylamins.

Die Versuche in Quarzgefässen. Es sollen zunächst die Versuche im Quarzgefäss näher besprochen werden. Es zeigte sich, dass die ersten Versuche stets von den übrigen abwichen; erst vom dritten

Versuch an war die Oberfläche in einem Zustand, der sich nicht mehr wesentlich änderte, und erst von hier an waren die Versuche reproduzierbar (innerhalb 10%). „Erster Versuch" bedeutet hierbei, dass ein frisches Reaktionsgefäss benutzt wurde oder dass vorher Luft im Gefäss war (Versuch 1 und 2).

Die Konstanten fallen vom Beginn der Reaktion an schwach ab. Bei den 533°-Versuchen ist der Reaktionsverlauf bei Drucken von 50 mm Äthylamin ganz analog demjenigen bei kleinerem Druck. Auch die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten sind nicht voneinander verschieden (Versuch 3 und 5).

Versuch 1. Quarz. $T = 536°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 38 mm (+ etwa 180%).

t	P	$k \cdot 10$
0	50·1	—
1·05	74·3	4·1
2·03	82·1	3·4
3·15	90·3	3·1
4·02	94·3	2·6
6·25	101·2	2·6
9·43	105·4	2·3
17·48	108·4	1·3
∞ exp.	109·9	—

Versuch 2. Quarz. $T = 536°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 28 mm (+ etwa 180%).

t	P	$k \cdot 10^1$
0	34·0	—
0·95	43·1	2·4
2·08	50·5	2·0
3·15	55·5	1·8
5·23	62·3	1·6
6·47	65·4	1·6
10·25	70·8	1·3
19·25	76·2	1·2
29·0	78·2	1·1
34·0	78·7	1·4
∞ extr.	79·2	—

Versuch 3. Quarz. $T = 533°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 52 mm (+ etwa 180%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	57·6	—
1·12	66·9	9·9
2·15	74·6	9·9
3·55	83·1	10·5
4·63	88·7	8·7
6·33	96·2	8·3
8·08	103·2	8·5
10·15	109·7	7·8
12·95	116·4	7·1
18·10	125·6	7·1
25·25	132·5	5·5
40·0	139·9	5·1
70·0	144·7	4·1
∞ extr.	146·6	—

Versuch 5. Quarz. $T = 533°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 11 mm (+ etwa 180%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	10·74	—
1·23	13·67	14·2
2·20	15·25	11·0
3·60	17·24	11·0
5·50	19·31	10·1
8·50	21·64	9·0
12·17	23·54	8·0
16·0	24·84	7·1
22·0	26·14	6·2
28·0	26·94	5·3
∞ exp.	29·04	—

Ganz anders ist es bei den 510°-Versuchen. Hier sind die Konstanten bei den Versuchen mit höherem Druck während der ganzen Reaktionsdauer annähernd konstant, bei denen mit kleinerem Druck (etwa 10 mm) steigen sie zunächst an. Die Werte der Geschwindig-

keitskonstanten selbst sind bei den Versuchen mit niedrigem Druck um etwa 40% kleiner, als die bei höherem Druck (Versuch 8 und 9).

Die Anwesenheit grösserer Mengen von Zerfallsprodukten wirkt schwach beschleunigend (Versuch 12). Da jedoch auch Stickstoff erheblich geschwindigkeitssteigernd wirkt (Versuch 17), so mag dies auf der Erhöhung des Gesamtdruckes beruhen. Bei Anwesenheit von viel Stickstoff zeigte die Reaktion keine Induktionsperiode. Wasserdampf (Versuch 15) wirkt auch beschleunigend, doch steigt die Geschwindigkeit zunächst noch an. Interessant ist, dass man erst mehrere Stunden nach einem Versuch pumpen muss, bis man das Reaktionsgefäss in einem Zustand hat, der die Versuche reproduzierbar werden lässt (Versuch 9, 13 und 14).

Versuch 7. Quarz. $T = 510°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 57·4 mm (+ 163%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	57·4	—
2·17	62·0	2·3
7·40	70·8	2·1
13·25	79·7	2·1
21·83	90·6	1·9
29·58	100·0	2·2
40·0	109·5	2·0
48·0	115·7	2·0
58·0	122·0	2·0
68·0	126·9	1·8
∞ exp.	151·2	—

Mittel: 2·0

Versuch 8. Quarz. $T = 510°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 500 mm (+ 165%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	50·0	—
4·50	56·3	1·8
8·25	61·1	1·6
11·28	64·9	1·8
17·40	72·3	1·9
24·13	80·1	2·0
34·83	91·4	2·4
40·83	96·2	2·0
48·50	101·8	2·2
∞ exp.	132·7	—

Mittel: 2·0

Versuch 9. Quarz. $T = 510°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 10·9 mm (+ 169%).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	10·00	—
8·0	10·85	0·67
18·5	12·05	0·74
29·75	13·40	0·83
40·25	14·73	1·0
61·00	16·98	1·0
75·42	18·46	1·1
90·47	19·85	1·2
113·0	21·55	1·2
143·0	23·14	1·2
172·5	24·16	1·1
230·0	25·45	1·1
∞ extr.	26·9	—

Mittel: 1·1

Versuch 12. Quarz. $T = 510°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 10·5 mm (+ 180%).
84·3 mm Zerfallsprodukte.

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	9·63	—
9·67	11·20	1·0
18·58	12·72	1·1
31·58	15·08	1·4
43·30	16·92	1·4
57·83	18·88	1·5
74·75	20·51	1·3
90·75	22·75	—
∞ extr.	27·0	—

Mittel: 1·4

Versuch 13. Quarz. $T = 510°$. Das Gefäss wurde nach Versuch 12 15 Minuten lang ausgepumpt. $C_2H_5NH_2$ etwa 10·9 mm (+ 169%).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	10·02	—
8·17	12·65	2·0
18·17	14·79	1·6
31·50	16·85	1·4
43·67	18·20	1·2
59·00	19·60	1·1
77·17	20·90	1·1
∞ extr.	—	—

Versuch 14. Quarz. $T = 510°$. Es wurde nach Versuch 13 3 Stunden gepumpt. $C_2H_5NH_2$ etwa 11·5 mm (+ 166%).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	10·15	—
8·17	10·95	0·63
18·58	12·25	0·83
28·50	13·55	0·92
43·50	15·55	1·1
59·00	17·45	1·2
74·40	19·15	1·3
92·00	20·71	1·3
122·40	22·65	1·2
∞ exp.	27·0	—
		Mittel: 1·2

Versuch 15. Quarz. $T = 510°$. 1·1 mm H_2O, $C_2H_5NH_2$ etwa 50 mm (+ 158%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	50·0	—
2·40	53·7	1·7
4·95	57·7	2·3
8·45	64·8	3·0
11·98	72·4	3·7
15·70	80·1	4·1
19·03	86·6	4·3
22·78	92·6	4·2
26·08	97·4	4·3
29·17	100·9	3·9
33·77	105·6	4·1
39·20	109·5	3·5
45·50	112·9	3·1
58·25	117·2	2·5
114·00	123·7	1·5
∞	128·5	—
		Mittel: 4·0

Versuch 17. Quarz. $T = 510°$. $N_2 = 434·5$ mm, $C_2H_5NH_2$ etwa 48 mm (+ 162%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	50·6	—
2·50	57·8	4·1
4·75	63·8	4·3
7·47	70·3	4·2
10·97	77·6	4·2
15·67	86·2	4·3
19·05	91·0	4·0
24·63	97·4	3·9
29·15	101·8	4·0
41·50	109·0	3·2
56·33	113·5	2·4
82·00	117·6	2·0
128·75	120·8	—
158·00	121·6	—
∞ extr.	124·0	—
		Mittel: 4·1

Es soll noch bemerkt werden, dass möglicherweise bei 533° prozentual mehr Zerfallsprodukte entstehen als bei 510° (180 bzw. 165% im Mittel). Ganz sicher ist dies nicht, da der Anfangszustand bei den Versuchen bei hoher Temperatur nicht gut definiert ist.

Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten wurden stets Versuche miteinander verglichen, die mit gleichem Äthylamindruck ausgeführt waren. Es wurden diejenigen Zeiten genommen, innerhalb deren der Druck um 100% gestiegen war. Für dies Quarzgefäss be-

trägt dann der Temperaturkoeffizient für die 50-mm-Versuche $(4{\cdot}6)^{\frac{1}{2{\cdot}3}} = 2{\cdot}9$ (aus Versuch 3 und 7 berechnet), für die Versuche mit etwa 10 mm Anfangsdruck $(10)^{\frac{1}{2{\cdot}3}} = 4{\cdot}3$. Es hat keinen Sinn, aus diesen Zahlen Aktivierungswärmen zu berechnen; denn dem ganzen Reaktionsverlauf nach haben wir es nicht mit einer einfachen Reaktion zu tun.

Versuche in Gefässen aus Hartglas. Die Versuche in Gefässen aus Hartglas verlaufen weitgehend verschieden von denen in Quarzgefässen. Die Absolutgeschwindigkeit ist anders, desgleichen der Temperaturkoeffizient, und auch der Reaktionsverlauf weicht in manchen Zügen von dem in Quarzgefässen ab. Die Druckzunahme ist etwas geringer; sie beträgt im Durchschnitt 155%.

Bei den bei 511° ausgeführten Versuchen steigt die monomolekulare Konstante bei den Versuchen mit etwa 10 mm Äthylamin zunächst stark an, bevor sie konstant wird; bei den Versuchen mit höherem Druck ist der Anstieg dagegen nur sehr gering. Die Geschwindigkeitskonstante der Niederdruckversuche ist hierbei grösser als die bei den unter höherem Druck ausgeführten Versuchen (Versuch 35 und 34).

Versuch 34. Hartglas. $T = 511°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 54·7 mm (+ 147%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	54·7	—
7·0	60·5	1·1
16·75	68·3	1·2
24·15	73·9	1·2
34·00	81·4	1·3
44·47	88·9	1·4
57·08	96·5	1·4
70·50	103·4	1·5
84·50	109·1	1·4
115·0	117·9	1·4
∞ extr.	134·7	—
		Mittel: 1·4

Versuch 35. Hartglas. $T = 511°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 12·2 mm (+ 148%).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	11·3	—
5·67	11·95	0·7
15·0	13·40	1·0
30·0	16·30	1·5
40·0	18·45	2·1
50·0	20·25	2·2
60·0	21·90	2·5
76·0	23·65	2·3
103·5	25·25	1·8
∞ extr.	27·70	—
		Mittel: 2·2

Bei 535° ist der Reaktionsverlauf etwas anders. Die Versuche mit höherem Druck (Versuch 55 und 58) geben bis weit gegen Ende der Reaktion gute Konstanten. Die Versuche mit niedrigem Druck haben eine grosse Induktionsperiode (Versuch 56). Hat man vorher Luft in das Gefäss eingelassen und dann evakuiert, so ist bei dem darauf folgenden Versuch die Induktionsperiode verschwunden und die Geschwindigkeit vergrössert (Versuch 60).

Versuch 55. Hartglas. $T = 535°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 49 mm (+ 155%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	50·6	—
2·5	57·1	3·7
5·1	62·5	3·2
8·5	68·6	3·0
12·1	74·7	3·0
16·0	80·4	3·0
20·0	85·9	3·2
25·0	91·8	3·2
30·0	97·0	3·2
35·0	101·1	3·2
45·0	107·4	3·0
∞ extr.	125·0	—
		Mittel: 3·2

Versuch 56. $T = 535°$. $C_2H_5NH_2$ etwa 11·6 mm (+ 152%).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	10·75	—
3	11·35	1·1
10	12·95	1·6
20	15·75	2·3
26	17·40	2·8
30	18·35	2·5
35	19·50	2·8
45	21·10	2·5
60	22·60	1·8
∞ exp.	27·05	—
		Mittel: 2·5

Versuch 58. Hartglas. $T = 535°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 50 mm (+ 170%).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	51·8	—
3	59·8	3·2
6	65·8	2·8
9	71·3	2·8
12	76·3	2·8
15	81·0	2·8
20	88·0	2·8
25	94·3	2·8
30	99·5	2·5
45	107·4	2·3
∞ exp.	137·0	—
		Mittel: 2·8

Versuch 60. $T = 535°$. 100 mm Luft eingelassen, $^1/_2$ im Gefäss gelassen, dann 1 Stunde gepumpt. $C_2H_5NH_2$ etwa 10·3 mm (+ 152%).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	9·5	—
3	11·1	3·9
10	13·9	3·4
15	15·75	4·1
20	17·40	4·4
25	18·60	4·1
30	19·65	4·4
40	21·10	4·1
∞ extr.	24·0	—
		Mittel: 4·1

Der Temperaturkoeffizient ist für die verschiedenen Drucke verschieden; bei niedrigen Drucken ist er kleiner als bei höheren; beide Werte sind jedoch kleiner als im Quarzgefäss. Der Temperaturkoeffizient beträgt für 50 mm Druck $(2{\cdot}2)^{\frac{1}{2{\cdot}4}} = 1{\cdot}40$ (aus Versuch 34, 55 und 58), für 10 mm Druck $(1{\cdot}46)^{\frac{1}{2{\cdot}4}} = 1{\cdot}16$ pro 10° Temperaturerhöhung.

Versuche mit vergrösserter Oberfläche. Um den Einfluss der Oberfläche noch deutlicher zu zeigen, wurden Versuche in Gefässen gemacht, bei denen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ein anderes war als früher. Zu diesem Zweck wurde ein neues Reaktionsgefäss aus Hartglas angefertigt, das dem alten ähnelte, jedoch an einem Ende einen Fortsatz besass, durch den Glasröhren eingeführt werden konnten. Es wurden 5 mm weite Röhren derselben Glassorte ver-

wendet und das Gefäss gleichmässig damit angefüllt. Die Oberfläche (ber. 377 cm²) wurde um 2240 cm² vergrössert, das Volumen (ber. 376 cm³) um 81 cm³ verkleinert. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen stieg also von 1 : 1 auf 8·9 : 1.

Während in dem leeren Gefäss die Versuche ganz ähnlich verliefen wie in den früheren Hartglasgefässen (Versuch 54), gab das Oberflächengefäss hiervon abweichende Resultate. Zunächst war bei 510° die Druckzunahme geringer (120 bis 140%), dafür aber war die Bildung flüssiger Kondensationsprodukte erheblich stärker. Die Reproduzierbarkeit der Versuche war gering, was wohl besonders auf den letzteren Grund zurückzuführen ist (Versuch 38, 39 und 50). Die flüssigen Kondensationsprodukte beeinflussen nämlich die Reaktion recht stark, wie folgende Beobachtung zeigt. Bei 530° hatte man in einem gewöhnlichen Hartglasgefäss einmal 400 mm $C_2H_5NH_2$ zerfallen lassen, wobei sich beträchtliche Mengen Kondensat gebildet hatten; der nächste Niederdruckversuch verlief darauf nur mit einem Drittel der normalen Geschwindigkeit. Die Versuche im Oberflächengefäss zeigen alle eine Induktionsperiode.

Bei den bei 511° ausgeführten Versuchen laufen die 10-mm-Versuche nur mit der Hälfte oder einem Drittel der Geschwindigkeit in den Gefässen ohne zusätzliche Oberfläche, während sich die Maximalgeschwindigkeiten der Versuche mit 50 mm Druck nur wenig unterscheiden. Bei den bei 533° ausgeführten Versuchen wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Die Druckzunahme betrug im Durchschnitt 150%. Sowohl die Versuche mit hohem Druck wie die mit niedrigem Druck zeigen eine Induktionsperiode; lässt man vor dem Versuch Luft ein,

Versuch 38. Oberfläche. $T = 511°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 50·7 mm (+ 118 %).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	50·7	—
10	51·9	0·2
20	54·2	0·4
30	57·1	0·5
40	61·5	0·9
50	66·8	1·2
60	72·4	1·4
70	77·6	1·6
80	82·9	1·9
90	87·5	2·0
110	95·1	2·3
137	102·2	2·9
150	104·2	3·1
∞ extr.	108·2	—

Versuch 54. Hartglas. $T = 535°$.
$C_2H_5NH_2$ etwa 50 mm (+ 168 %).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	52·8	—
2·18	60·1	4·4
4·6	65·6	3·2
9·0	74·2	3·0
15·0	84·0	2·8
20·0	91·0	2·8
27·0	98·2	2·8
33·0	105·1	2·8
48·0	115·0	2·5
∞ exp.	137·0	—
		Mittel: 3·0

Versuch 39. Oberfläche. $T = 511°$. $C_2H_5NH_2$ etwa 12·9 mm (+ 135 %).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	11·95	—
30	13·35	0·3
45	14·35	0·5
60	15·55	0·6
77	16·85	0·6
90	17·95	0·8
105	19·25	0·9
120	20·30	0·9
135	21·25	0·9
150	22·15	0·9
170	23·15	0·9
210	24·65	0·9
∞ exp.	28·05	—

Versuch 50. Oberfläche. $T = 511°$. $C_2H_5NH_2$ etwa 52·9 mm (+ 137 %).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	52·9	—
10	54·8	0·3
20	57·2	0·4
30	61·1	0·6
40	65·5	0·7
50	71·0	1·0
60	76·6	1·1
70	81·4	1·0
80	86·8	1·3
90	91·0	1·1
110	97·8	1·1
130	103·4	1·1
∞ exp.	125·1	—

so wird die Induktionsperiode weitgehend unterdrückt (Versuch 51, 52 sowie 41 und 47). Die Maximalgeschwindigkeit unterscheidet sich nicht viel von der bei den Versuchen ohne zusätzliche Oberfläche.

Versuch 41. Oberfläche. $T = 537°$. $C_2H_5NH_2$ etwa 50 mm (+ 126 %).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	51·1	—
5·3	54·6	1·1
15·0	62·5	1·4
25·0	71·7	2·0
35·0	81·1	2·5
45·25	89·1	2·7
55·0	95·1	2·8
65·0	100·7	3·3
75·25	104·6	3·2
85·25	107·4	3·8
∞ exp.	113·5	—

Versuch 47. Oberfläche. $T = 535°$. $C_2H_5NH_2$ etwa 50 mm (+ 136 %).

t	P	$k \cdot 10^2$
0	50·5	—
3	54·5	2·1
7	60·6	2·6
11	67·4	3·2
15	74·2	3·8
19	80·3	4·0
23	86·0	4·4
29	93·0	4·5
35	98·7	4·9
45	105·2	4·9
∞ extr.	115·5	—

Versuch 51. Oberfläche. $T = 535°$. $C_2H_5NH_2$ etwa 11·7 mm (+ 146 %).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	10·75	—
10	11·80	0·7
20	13·70	1·4
30	15·95	1·9
40	18·10	2·3
50	19·75	2·2
60	21·00	2·1
75	22·45	2·1
∞ extr.	26·45	—

Versuch 52. Oberfläche. $T = 535°$. Vor dem Versuch mit Luft gefüllt, dann $1^1/_4$ Stunde gepumpt. $C_2H_5NH_2$ etwa 11·5 mm (+ 140 %).

t	P_{Br}	$k \cdot 10^2$
0	10·65	—
10	13·45	2·1
15	15·05	2·6
20	16·55	2·8
25	17·85	2·8
30	18·95	2·8
35	19·90	2·8
45	21·35	2·7
60	22·70	—
∞ extr.	25·75	—

Analyse der Zerfallsprodukte.

Bei den Versuchen entstehen harzige Produkte, die sich im Reaktionsgefäss und in der Kapillare abscheiden sowie in der Hauptsache Gase. Obwohl die Mengen der einzelnen Zerfallsprodukte und wohl auch ihre Art in den verschiedenen Gefässen und unter den verschiedenen Versuchsbedingungen nicht ganz die gleichen sind, so wird die Analyse irgendeines Gasgemisches doch im wesentlichen zeigen, welcher Art die Zerfallsprodukte bei der Reaktion sind. Es wurden nur die Gase und nicht die harzigen Rückstände analysiert.

Zunächst wurde zwischen Reaktionsgefäss und Glasventil ein kleines U-Rohr angesetzt, das mit flüssiger Luft gekühlt und auch leicht abgeschmolzen werden konnte. Das Gasgemisch wurde nach Reaktionsende, während das U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt war, langsam abgepumpt. Dann wurde das Ventil geschlossen, der Inhalt im U-Rohr verdampft, abermals gekühlt und gepumpt. Falls nach dem Wiederverdampfen der Druck konstant blieb, konnte man annehmen, dass keine an und für sich flüchtigen Substanzen mehr im Kondensat gelöst enthalten waren. Es wurden bei vier Versuchen folgende Mengen ausgefroren:

54	von	132·8	mm	= 40·66 %,
61	„	151	„	= 40·40 %,
65	„	154·5	„	= 42·07 %,
62·5	„	157·4	„	= 39·70 %,

im Mittel also 40·7 %. 59·3 % lassen sich in flüssiger Luft ausfrieren, d. h. der Dampfdruck muss grösser sein als etwa $^1/_2$ mm bei der Temperatur der flüssigen Luft. Von der ausgefrorenen Substanz wurde bei verschiedenen Temperaturen der Dampfdruck bestimmt. In einem Versuch, bei dem 65 mm ausgefroren waren, betrug der Dampfdruck bei einer Temperatur der Ausfrierfalle zwischen $-120°$ und $-65°$ etwa 6·2 mm; er stieg dann langsam an. Das bedeutet, dass nur 6·2 mm freies NH_3 oder CH_4 sein können. Da bei diesem Versuch 60·2 mm Äthylamin zerfallen waren, so können also höchstens 13 % des Stickstoffs als freies Ammoniak vorhanden sein.

Ein anderes Mal wurde das U-Rohr mit Kondensat abgeschmolzen und auf Basen titriert. Man erhielt von 48·7 mm, die bei einem Zerfall in C_2H_4 und NH_3 zu erwarten gewesen wären, 7·13 mm, entsprechend 14·5 % für Ammoniak bzw. Ammoniumbasen. Der Rest der durch flüssige Luft kondensierbaren Gase besteht aus irgendwelchen Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltenden Substanzen.

Von den nichtkondensierbaren Produkten wurde eine Gasanalyse gemacht. Während das U-Rohr gekühlt war, wurde das Gas in eine evakuierte 2-Liter-Kugel gelassen, die sich hinter dem Ventil befand. Es wurden die Gase mehrerer Versuche gesammelt, bevor analysiert wurde. Als in flüssiger Luft nicht kondensierbar kamen nur Methan, Wasserstoff und Stickstoff in Frage. Das Gemisch wurde mit einer bekannten Menge Sauerstoff explodiert, dann wurde die Druckabnahme gemessen, das Gas über Natronlauge geleitet, die Volumenabnahme bestimmt, der Sauerstoffrest in Pyrogallol absorbiert und abermals die Volumenverringerung gemessen. Aus diesen Daten konnte der Prozentgehalt an CH_4 und H_2 bestimmt werden; der Rest war N_2.

In der folgenden Tabelle sind drei Analysen angegeben:

H_2 in Proz.	CH_4 in Proz.	N_2 in Proz.
11·8	44·7	43·5
6·4	44·3	49·3
10·4	42·7	46·9
Mittel: 9·5	43·9	46·6

Wie man aus den Analysen ersieht, ist nur 40% des gesamten Stickstoffs als Base und freier Stickstoff zugegen. Der Rest muss entweder in den harzigen Bestandteilen oder aber in dem durch flüssige Luft ausfrierbaren Bestandteil enthalten sein.

Diskussion der Ergebnisse.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Zerfall des Äthylamins sicherlich keine homogene Reaktion ist. Die Geschwindigkeiten in den Gefässen aus Hartglas bzw. Quarz sind weitgehend voneinander verschieden. Die von uns gefundene Zerfallsgeschwindigkeit liegt erheblich unter der von A. Taylor angegebenen. Die Reaktion verläuft auch keineswegs rein monomolekular, sondern es treten häufig Induktionsperioden auf; die Zwischenprodukte, Wasser und Fremdgase beeinflussen die Reaktion. Der Temperaturkoeffizient ist in den verschiedenen Gefässen und auch bei verschiedenen Äthylamindrucken verschieden Da die Zerfallsprodukte sehr komplizierter Natur sind, muss man annehmen, dass der Zerfall über eine Kette verläuft, die allerdings nicht sehr lang sein wird Die Primärreaktion wird sicherlich zum Teil an der Wand beginnen, auch werden die Ketten mindestens zum Teil an der Wand enden. Im übrigen lässt sich über den eigentlichen Mechanismus der Reaktion nichts aussagen. Die Zerfalls-

produkte sind zu zahlreich und verschieden. Es ist auch nicht möglich zu sagen, weshalb A. TAYLOR so weitgehend von unseren verschiedene Resultate erhalten hat; es sei denn, man nimmt an, dass in den von A. TAYLOR benutzten Gefässen eine ganz andere Reaktion stattfand. Aber selbst dann, wenn man annimmt, dass die Primärreaktion ganz im Gasraum verläuft, muss man verlangen, dass es sich nicht um eine einfache monomolekulare Reaktion handelt, sondern um eine Kettenreaktion. Denn nur so lässt sich die grössere Geschwindigkeit deuten, die A. TAYLOR gefunden hat. Die Wände der Reaktionsgefässe müssen dann auf den Kettenabbruch und den Reaktionsverlauf einen massgebenden Einfluss ausüben. Das von A. TAYLOR benutzte Gefässmaterial müsste dann die Eigenschaft besitzen, die Reaktionsprodukte nicht zu beeinflussen.

Es soll bemerkt werden, dass wir bei unseren Versuchen häufig mit der Geschwindigkeit in Gebiete kamen, die in der Nähe der von A. TAYLOR gefundenen lagen, wenn Sauerstoff im Reaktionsgefäss vorhanden war; durch den Sauerstoff scheint die Wand weitgehend gereinigt zu werden.

Zusammenfassung.

Der thermische Zerfall des Äthylamins wird zwischen 510° und 535° bei Drucken zwischen 10 und 60 mm *Hg* untersucht.

Im Gegensatz zu den Angaben von A. TAYLOR wird die Reaktion als heterogen befunden; sie ist eine Kettenreaktion, deren Geschwindigkeit durch Wasserdampf, Fremdgase und das Gefässmaterial beeinflusst wird.

Die Umsetzung lässt sich häufig als eine monomolekulare Reaktion darstellen; doch treten oft Induktionsperioden und Schwankungen auf.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist in den verschiedenen Gefässen verschieden.

Beim Zerfall tritt eine Druckerhöhung von 125 bis 180% auf.

Die Zerfallsprodukte sind sehr verschiedenartig; es sind N_2, H_2, CH_4, NH_3 sowie andere in flüssiger Luft kondensierbare Substanzen und harzige Öle darunter.

Diese Arbeit wurde im Wintersemester 1931 bis 1932 im hiesigen Institut ausgeführt. Herrn Prof. Dr. MAX BODENSTEIN sind wir für die Überlassung der Institutsmittel zu Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Rolle der Lösungsmittel bei monomolekularen Reaktionen[1].

Von

Michael Magat.

(Eingegangen am 27. 9. 32.)

Es wird gezeigt, dass die Reihenfolge der Lösungsmittel bei der Beeinflussung chemischer Reaktionen im wesentlichen durch physikalische Kräfte bedingt ist. Die Ausnahmen werden gedeutet. Das bis jetzt untersuchte Material über den Einfluss der L.M. auf monomolekulare Reaktionen wird kritisch zusammengestellt und einige Gesetzmässigkeiten werden aufgedeckt. Zum Schluss wird auf die Punkte hingewiesen, wo eine künftige Theorie einzusetzen hat.

Einleitung.

Berthelot und P. de St. Gilles[2]) und Menschutkin[3]) haben als erste den Einfluss der Lösungsmittel (in der Folge mit L.M. abgekürzt) auf die Geschwindigkeit vieler Reaktionen bemerkt und untersucht. In den Jahren 1895 bis 1912 wurde der Einfluss der L.M. von verschiedensten Autoren teils qualitativ, teils quantitativ untersucht, insbesondere im Zusammenhang mit der Keto-Enolumlagerung. Van 't Hoff[4]) fand auf Grund theoretischer Überlegungen, dass eine Beeinflussung in einigen Fällen nur eine Folge der Gleichgewichtsverschiebung (Löslichkeitseffekt), in anderen eine katalytische, der Wirkung fester Katalysatoren analoge, sei. Die Abhängigkeit von der Löslichkeit wurde von van 't Hoff nur für schwerlösliche Stoffe abgeleitet, von späteren Autoren wurde sie jedoch ohne nähere Untersuchung auf Gemische angewandt, die von der Löslichkeitsgrenze sehr weit entfernt liegen, und auf Stoffe, deren Löslichkeit in den betreffenden L.M. sehr gross ist.

Schon früher versuchten Walden u. a. eine Wirksamkeitsreihenfolge der L.M. festzulegen, und brachten sie in Parallele mit der „dissoziierenden Kraft“, also nach Nernst[5]) mit den Dielektrizitätskonstanten (DK) der L.M.[6]). Eine derartige Reihenfolge existiert, sie

---

[1]) Zum Teil vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Münster 1932. [2]) Berthelot und P. de St. Gilles, Recherches sur l'affinité 1862. [3]) Menschutkin, Z. physikal. Ch. **1**, 611. 1887. **5**, 589. 1890. **6**, 41. 1890. [4]) Van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie, S. 210. Braunschweig 1898. [5]) Nernst, Z. physikal. Ch. **13**, 531. 1894. [6]) Diese Gesetzmässigkeit wurde von späteren Autoren immer wieder neu entdeckt.

weicht jedoch an verschiedenen Stellen, so z. B. bei Essigsäure und Nitrobenzol (vgl. Tabelle 1), von der Reihenfolge der DK ab. Noch grösser sind die Abweichungen von der Reihenfolge der Dipolmomente. Deswegen wurde von chemischer Seite, insbesondere von HANTZSCH, wiederholt behauptet, dass der L.M.-Effekt ein rein chemischer sei, und dass eine allgemeine Wirksamkeitsreihenfolge der L.M. sich nicht angeben lasse. In allerletzter Zeit gelang WEISSBERGER und seinen Mitarbeitern[1]) der Nachweis, dass chemische Verwandtschaften in bestimmten Fällen für die Wirksamkeitsreihenfolge der L.M. tatsächlich massgebend sind. Da in solchen Fällen das Gesetz der multiplen Proportion gilt, lassen sich die ausgeprägten Fälle leicht identifizieren: Zu einem unwirksamen L.M., z. B. Hexan, zugesetzt, entwickeln solche L.M. ihre volle Wirksamkeit, wenn sie in grössenordnungsmässig gleicher Menge vorhanden sind wie die reagierende Substanz selbst. Im Falle physikalischer Beeinflussung ist die Wirkung der zugesetzten Menge des aktiven L.M. annähernd proportional.

Komplizierter zu verfolgen sind die Fälle schwacher chemischer Wechselwirkung, die man nur auf Grund von Schmelzdiagrammen sicherstellen kann[2]).

Fälle, in denen die chemische Verwandtschaft die Wirksamkeit der L.M. bestimmt, scheinen uns jedoch nur Ausnahmen zu sein, während im allgemeinen die Wirksamkeit der L.M. mit ihren physikalischen Eigenschaften in Verbindung steht. Man wäre sonst gezwungen anzunehmen, was mindestens sehr unwahrscheinlich ist, dass die Stoffe in der weiter unten angegebenen Reihenfolge allgemeine chemische (Elektronenwechselwirkungs-) Kräfte entwickeln und mit allen anderen Substanzen chemisch definierte Verbindungen bilden (vgl. Tabelle 1 und spätere). Dagegen sprechen ausserdem die Beobachtungen von SCHEIBE[3]), dass L.M. in derselben Reihenfolge Banden der darin gelösten Substanz verschieben, wobei nach BURAWOY[4]) die Verschiebung stärker wird, wenn wir in das gelöste Molekül eine Dipolgruppe einbauen, ferner die angenäherte Parallelität mit den DK (Tabelle 1).

[1]) A. WEISSBERGER u. Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 321. 1931. **157**, 65. 1931. WONNEBERGER, Diss., Leipzig 1931. [2]) Solche Untersuchungen wurden von SCHEUER (Z. physikal. Ch. **72**, 513. 1910) in einem verwandten Fall der Drehungsänderung ausgeführt. In den untersuchten Fällen lag keine chemische Verbindung vor. Vgl. auch die Diskussion VAN LAAR-DOLEZALEK, z. B. Z. physikal. Ch. **83**, 68 und 589. 1913. [3]) SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2617. 1926. [4]) BURAWOY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 3170. 1930.

Wir wollen uns in dieser Arbeit auf monomolekulare Reaktionen ohne Katalysatoren in reinen L.M. beschränken, um möglichst eindeutige Fälle zu haben. Von diesen glauben wir, das gesamte zuverlässige Material erfasst zu haben. Eine derartige kritische Zusammenstellung schien uns um so notwendiger, als in der letzten Zeit das Interesse für die Frage des L.M.-Einflusses wieder gross wird. Der Begriff der „monomolekularen Reaktion“ ist für Lösungen noch nicht definiert, wir verstehen vorläufig darunter diejenigen Reaktionen (mit Ausnahme der quasi-monomolekularen), die sich nach dem monomolekularen Gesetz berechnen lassen.

Beziehungen zur Assoziation.

Während, wie schon gezeigt, die Wirksamkeitsreihenfolge der L.M. weder mit der der DK, noch mit der der Dipolmomente, übrigens auch nicht mit der der Viscosität, durchgehend übereinstimmt, entspricht sie im wesentlichen der Reihenfolge der Selbstassoziation der L.M.

Tabelle 1.

L.M.	DK	$\mu \cdot 10^{18}$ E.S.E.	Assoziation [1] %	Viscosität [2]	Max. d. Acetonbande [3] λ in Å	Bromacetophenon + Anilin [4] $k (t = 25^0)$	N_2O_4-Gleichgewicht [5] $k (20^0)$	Zerfall d. Xanthogensäure [6] $k (0^0)$
C_6H_{14}	1·9	0	0	0·32	2790	—	—	$1·9 \cdot 10^{-7}$
$(C_2H_5)_2O$	4·5	1·14	4	0·23	2774	0·00064	—	—
$CHCl_3$	5·2	1·0	—	0·56	2770	0·00097	14·5	$5·4 \cdot 10^{-7}$
C_6H_5Cl	11·0	1·5	41	0·80	—	—	12·0	—
$C_6H_5NO_2$	37·8	3·8	81	2·01	—	0·00617	—	$6·4 \cdot 10^{-5}$
CH_3COCH_3	21·5	2·7	— [7]	0·32	2745 [8]	0·0139	—	—
CH_3CH_2OH	25·8	1·65	[9]	1·72	2720	0·0290	—	—
CH_3OH	31·2	1·73	—	0·59	2700	0·0389	—	—
CH_3COOH	7	0·74	—	1·23	2700	—	4·6	—
H_2O	81	1·7	—	1·00	2645	—	—	$1·6 \cdot 10^{-1}$

Die erste Spalte der Tabelle 1 enthält einige wichtige L.M., die zweite die DK nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, die dritte Dipolmomente nach DEBYE „Polare Molekeln“.

[1]) ROLINSKI, Physikal. Z. **29**, 658. 1928. [2]) Critical Tables **7**, 211. [3]) SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2617. 1926. [4]) COX, J. Am. chem. Soc. **119**, 142. 1921. [5]) CUNDALL, J. chem. Soc. London **67**, 794. 1895. [6]) v. HALBAN und HECHT, Z. Elektrochem. **24**, 65. 1918. [7]) ERRERA (Leipziger Vorträge **1929**, 107) hat gezeigt, dass Aceton assoziiert sei. Der Assoziationsgrad im Sinne ROLINSKIS lässt sich aus seinen Daten jedoch nicht berechnen. [8]) RICE, J. Am. chem. Soc. **42**, 727. 1930. [9]) Mehrfach assoziiert.

die vierte den Assoziationsgrad, wie ihn ROLINSKI aus Dipolmessungen ableitet, die fünfte Spalte die Viscosität, die sechste die oben erwähnte Lage der Absorptionsmaxima des Acetons nach SCHEIBE und RICE, die drei letzten Spalten enthalten: die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion, die Gleichgewichtskonstante von N_2O_4 und die Geschwindigkeit eines monomolekularen Zerfalls.

Wie BRIEGLEB[1]) in einer Reihe von Arbeiten zeigte, hat man zwischen der Assoziation zu zweit, die ziemlich selten vorkommt, und der Schwarm- oder Komplexbildung zu unterscheiden. Diese letztere Richtungskopplung tritt nach ORNSTEIN[2]) immer auf, wenn Moleküle aufeinander nicht nur anziehende, sondern auch drehende Kräfte ausüben, was bei Dipolen immer der Fall ist. Einzelne submikroskopische Flüssigkeitsstellen sind daher bei stark assoziierten Flüssigkeiten als deformierbare Mikrokristalle zu betrachten, in die die gelösten Moleküle eingebaut werden[3]).

Die Selbstassoziation ist natürlich nur in gleicher Näherung ein Mass für die Festigkeit des Einbaues, wie das VAN DER WAALSsche a_{12} für Gemische der Wurzel aus $a_{11} \cdot a_{22}$-Werten für reine Stoffe proportional ist, d. h. es treten Abweichungen auf, wenn chemische (Elektronenwechselwirkungs-) Kräfte auftreten, oder wenn Feinheiten des sterischen Baues eine Ungültigkeit der obigen Beziehung bedingen, wie dies z. B. bei $CHCl_3$ und $(C_2H_5)_2O$ der Fall ist, wo die Dipolmomente der beiden Moleküle im Gemisch näher aneinander heran können als in den reinen Stoffen[4]).

Die Wirksamkeit eines L.M. hängt ab, genau so wie die Assoziation:

1. von der Grösse der Dipolmomente und ihrer Entfernung in der günstigsten Lage, d. h. von ihrer gegenseitigen Koppelungsenergie. (Der Dispersionseffekt und der Polarisationsanteil der Koppelungsenergie scheinen viel weniger von Substanz zu Substanz zu variieren.)

2. von der Zahl der in einem Koppelungsbereich befindlichen Moleküle, d. h. sie ist ceteris paribus der Grösse des Moleküls umgekehrt proportional. Das sieht man am besten an der Reihe der Alkohole beim Zerfall von Triäthylsulfinbromid (Tabelle 6). Grosse Moleküle, die sich zu zweit koppeln, sind im allge-

---

[1]) BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 97. 1931. **16**, 249. 1932. [2]) ORNSTEIN, Z. Krist. **79**, 90. 1931. [3]) Die einzelnen Moleküle bleiben nur kurze Zeit in einem Koppelungsbereich; diese Relaxation szeitist jedoch mindestens gleich der Lebensdauer eines aktivierten Moleküls. [4]) VAN LAAR, Z. physikal. Ch. **83**, 599. 1913; MAGAT, Z. Elektrochem. **38**, 619. 1932. Näheres darüber demnächst.

meinen nur wenig wirksam (assoziiert); sie werden es nur, wenn die Koppelungskräfte eine Grössenordnung grösser sind als die im allgemeinen wirksamen[1]).

Material.

Um uns ein Bild machen zu können, worin der L.M.-Einfluss besteht, müssen wir untersuchen, welche von den für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebenden Grössen durch das L.M. verändert werden. Wir gehen von der ARRHENIUSschen Gleichung (1) für die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen aus:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{1}$$

wobei E die Aktivierungsenergie bedeutet und Z ein Zahlenfaktor ist, der nach POLANYI und WIGNER[2]) etwa gleich der schnellsten angeregten Frequenz, also etwa $10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$, sein muss. Er ist ein Mass dafür, wie oft in einem grösseren Molekül die Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade neu verteilt wird.

Wir haben unter den vorliegenden Messungen vier Gruppen zu unterscheiden:

a) Reaktionen, die bei verschiedenen Temperaturen untersucht sind (E und Z trennbar),

1. bei denen die Aktivierungswärme in allen L.M. dieselbe bleibt,
2. solche, bei denen sie variiert;

b) Reaktionen, die nur bei einer Temperatur gemessen sind und folglich keine Trennung der beiden Grössen zulassen, und ferner

c) meist ältere Messungen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit nur geschätzt und relativ angegeben werden kann.

Die Tabelle 2 enthält die erste Gruppe von Reaktionen. Wir sehen, dass die L.M. in der angegebenen Reihenfolge einen Teil der Reaktionen hemmen und einen anderen beschleunigen. Bei der ersten Reaktion, dem von v. HALBAN und KIRSCH[3]) untersuchten Zerfall der Xanthogensäure in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, ist Z von L.M. sehr stark abhängig und liegt keinesfalls in der Grössenordnung von 10^{13}. Die Reihenfolge der L.M. nach wachsendem Z geordnet, ist die von uns angenommene; eine Ausnahme bildet Äther, der Z sehr stark

---

[1]) Das ist z. B. der Fall bei $COOH$ (BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (A) **10**, 205. 1930) und bei $NO_2—OH$ (HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 188. 1930; v. HALBAN und EISENBRANDT, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 101. 1930). [2]) POLANYI und WIGNER, Z. physikal. Ch. **139**, 439. 1928. [3]) v. HALBAN und KIRSCH, Z. physikal. Ch. **82**, 325. 1913.

Tabelle 2.

L M.	Zerfallsreaktionen						Umlagerungsreaktionen	
	Xanthogensäure[1]		Stickstofftetroxyd[2]		Hexaphenyläthan[3]		Chloramylamin-Piperidin-chlorhydr.[4]	
	E (kcal)	Z	$D = E$ (kcal)	$K \cdot 10^3$ (20°)	$D = E$ (kcal)	$K \cdot 10^4$ (20°)	E (kcal)	Z
CS_2	13·0	$7·4 \cdot 10^3$	22·8	65·3	11·0	19·2	—	—
C_6H_{14}	etwa 13	$1·1 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2O$	13·1	$3·6 \cdot 10^6$	—	—	—	—	—	—
$CHCl_3$	13·6	$2·7 \cdot 10^4$	23·1	24·6	10·5	6·9	—	—
C_6H_6	14·0	$3·8 \cdot 10^4$	23·8	9·3	11·3	4·1	15·0	$7·9 \cdot 10^4$
C_2H_5Br	—	—	23·4	21·0	11·4	3·9	—	—
C_6H_5Br	—	—	20·3	15·5	11·5	3·7	—	—
$C_6H_5NO_2$	12·4	etwa $2·3 \cdot 10^6$	—	—	—	—	—	—
$C_2H_2Cl_4$	—	—	—	—	—	—	14·4	$1·0 \cdot 10^6$
CH_3COCH_3	14·3	$2·0 \cdot 10^8$	—	—	—	—	—	—
C_2H_5CN	—	—	—	—	11·1	1·2	—	—
C_2H_5OH	13·4	$7·4 \cdot 10^9$	—	—	—	—	—	—
CH_3COOH	—	—	23·1	2·2	—	—	—	—
H_2O	etwa 19	$2·5 \cdot 10^{14}$ [5]	—	—	—	—	20·8	$2 \cdot 10^9$

[1]) v. Halban und Kirsch, loc. cit. [2]) Cundall, J. chem. Soc. London **67**, 794. 1895. [3]) Ziegler und Ewald, Lieb. Ann. **473**, 163. 1929. [4]) Freundlich und M. Richards, Z. physikal. Ch. **79**, 681. 1912. [5]) King und Dublon, J. Am. chem. Soc. **54**, 2177. 1932. v. Halban und Hecht, Z. Elektrochem. **24**, 65. 1918.

erhöht. Diese Abweichung hat chemische Gründe: **Weissberger**[1]) hat vor kurzem darauf hingewiesen, dass sauerstoffhaltige Substanzen (Äther, Aceton und Alkohol) Reaktionen, an denen Säuren beteiligt sind, besonders stark beeinflussen, da sie mit Säuren, wie **Hantzsch**[2]) gezeigt hat, Komplexverbindungen bilden, deren Festigkeit in der angegebenen Reihenfolge zunimmt. In solchen Fällen müssen natürlich Abweichungen von der Normalreihenfolge entstehen.

Man ist versucht, den grossen Unterschied zwischen E in H_2O und anderen L.M. (bei der Benzylxanthogensäure [Tabelle 6], die vielleicht auch hierher gehört, zwischen Eisessig und anderen L.M.) so zu deuten, dass der Xanthogensäurezerfall nach den beiden möglichen Schemata verläuft, und zwar nach dem Ionenschema

$$\left[S{=}C(\!-\!S)\!-\!O\!-\!R \right]' + [H]^{\cdot} = CS_2 + ROH$$

in Wasser (bzw. Eisessig) und nach dem un-ionisierten Schema

$$S{=}C(SH)\!-\!O\!-\!R \rightarrow CS_2 + ROH$$

in den übrigen L.M. Es wäre immerhin interessant, den Dissoziationsgrad der Xanthogensäuren in den einzelnen verwandten L.M. zu untersuchen.

Bei den beiden anderen Reaktionen, Zerfall von N_2O_4 und von Hexaphenyläthan, sind nicht die Zerfalls-, sondern die Gleichgewichtsgrössen angegeben. Man darf jedoch in diesen beiden Fällen die Dissoziationsenergie D der Aktivierungsenergie E gleich setzen, im Falle von N_2O_4, weil die Rekombinationsreaktion praktisch bei jedem Dreierstoss erfolgt und keine Aktivierungswärme erfordert[3]), bei Hexaphenyläthan weil, wie **Ziegler** in einer späteren Arbeit feststellte[4]), die Aktivierungswärme in Toluol etwa gleich der Dissoziationswärme ist. Aus qualitativen Versuchen konnte er ferner schliessen, dass die Rekombination des Triphenylmethyls durch Temperaturerniedrigung nicht merklich verzögert wird. Die Daten für N_2O_4 sind aus den Daten von **Cundall** umgerechnet worden, die zuverlässig zu sein scheinen. Für die Hexaphenyläthandaten beansprucht **Ziegler** nur die Richtigkeit der Reihenfolge und der Werte der Dissoziationsenergie. Die Änderung der Gleichgewichtskonstante kann also in beiden Fällen dynamisch nur als Hemmung des Zerfalls gedeutet werden, da ja die

[1]) Weissberger, loc. cit. [2]) Hantzsch, Z. anorg. Ch. **205**, 163. 1932. [3]) Kistiakowski und Richards, J. Am. chem. Soc. **52**, 4661. 1930. [4]) Ziegler, Ewald und Orth, Lieb. Ann. **479**, 277. 1930.

Gegenreaktion nicht beschleunigt werden kann. Bemerkenswert ist, dass die freien Radikale in aktiven L.M. zurückgedrängt werden, was für unsere These spricht, nämlich, dass die Reihenfolge der L.M. im wesentlichen durch physikalische Kräfte bedingt ist. Eigentümlich ist, dass die Verschiebung der Schwingungsfrequenz der beiden NO_2-Gruppen gegeneinander nach den kürzeren Wellen hin beim Übergang zu aktiveren L.M. sich in D nicht auswirkt (Tabelle 3), wohl aber die in gleicher Grössenordnung liegende Verschiebung beim Übergang vom Gas zu CS_2.

Tabelle 3.

L.M.	λ_{max} [1]) in μ	D
Gas	5·65	12·3 [2])
CS_2	5·45	22·8
CCl_4	5·45	21·7
$CHCl_3$	5·40	23·1
CH_3NO_2 . .	5·30	(23·1) [3])

Wenngleich die beiden Grössen nicht direkt zusammenhängen, bestehen zwischen den beiden genügend enge Beziehungen, um einen Effekt wahrscheinlich zu machen.

Die extrem grosse Wirksamkeit von Benzol bei N_2O_4 wird vielleicht verständlich, wenn wir die beiden Ultrarotspektren vergleichen.

Tabelle 4 [4]).

N_2O_4	$\lambda = 3·43\ \mu$	$5·7\ \mu$	$6·1\ \mu$	$7·3\ \mu$
C_6H_6	$\lambda = 3·25\ \mu$	$5·5\ \mu$	$6·2\ \mu$	$7·25\ \mu$

Durch Zufall ist die Resonanz vorzüglich, also eine Wechselwirkung besonders begünstigt.

Ein strenger Vergleich des N_2O_4-Spektrums mit den Spektra der anderen L.M. ist leider unmöglich, da von diesen meist nur die RAMAN-, von N_2O_4 nur das Ultrarotspektrum bekannt sind. Wir haben die Ultrarotlinien von N_2O_4 zusammen mit den benachbarten RAMAN-Linien einiger L.M. in Tabelle 5 zusammengestellt; die Resonanz scheint nicht so gut zu sein wie im Falle des Benzols, ausser bei Eisessig, der auch enorm wirksam ist.

---

[1]) DANIELS, J. Am. chem. Soc. **47**, 2856. 1925. [2]) BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **100**, 78. 1922. [3]) Dieser Wert bezieht sich auf Essigsäure. [4]) Nach SCHAEFER und MATOSSI, Das ultrarote Spektrum, Berlin 1930.

Tabelle 5.

Substanz	ν in cm^{-1} [1]			
N_2O_4	1361	1643	1730	2918
C_6H_6	1178	1584	—	2947)
C_6H_5Br . . .	1369 (?)	1576	—	3060
C_2H_5Br . . .	1439	—	—	2924
CS_2	—	1577	—	—
$CHCl_3$ . . .	1445 (?)	—	—	3018
CH_3COOH .	1360 (!)	1666 (!)	—	2942!

Die von FREUNDLICH und Mitarbeitern[2]) untersuchte Chloramin-Piperidinchlorhydratumlagerung ist in diesem Zusammenhang leider nicht vorbehaltlos verwertbar, da die L.M. mit Wasser gesättigt waren[3]). Es sei jedoch auf die Ähnlichkeit der Reaktion mit dem Zerfall der Xanthogensäure hingewiesen (siehe oben), insbesondere auf das Verhalten in Wasser. Ferner ist die Bemerkung der Autoren interessant, dass kein Zusammenhang mit der Löslichkeit gefunden wurde.

In der Tabelle 6 sind Reaktionen zusammengestellt, bei denen sowohl Z wie E vom L.M. abhängen.

Bei der Triazolumlagerung[4]) ist die angegebene Reihenfolge bewahrt. Z weicht von 10^{13} stark ab.

Für die Benzylxanthogensäure[5]) gilt im wesentlichen das von der Äthylxanthogensäure Gesagte. Interessant zu bemerken ist, dass hier die Sonderstellung des Äthers nicht so deutlich ist, was vielleicht auf sterischer Hinderung beruht, und dass der Wärmetönung nach Äther zu den unwirksamen L.M. zu rechnen wäre. Die ziemlich hohe Wirksamkeit des Benzols (in Ligroin sind $E = 12{\cdot}1$ und $Z = 4{\cdot}6 \cdot 10^3$), lässt sich durch Resonanz mit der Benzylgruppe deuten, analog wie bei N_2O_4.

Hier konnten die Autoren, genau so wie im Falle des Chloramylamins zeigen, dass die Löslichkeitsunterschiede keinesfalls ausreichen, um die Reaktionsgeschwindigkeitsunterschiede zu erklären.

Der Zerfall von Triäthylsulfinbromid ist von v. HALBAN[6]) untersucht. Es ist die einzige Reaktion, die in einem ziemlich weiten

[1]) Nach KOHLRAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, Leipzig. [2]) FREUNDLICH und RICHARDS, loc. cit. [3]) Dagegen scheint $NaOH$ nicht die Rolle eines Katalysators zu spielen, da die Reaktionsgeschwindigkeit von der $NaOH$ überschüssigen Menge unabhängig ist. [4]) DIMROTH, Lieb. Ann. **399**, 91. 1913; dort weitere Literatur. [5]) v. HALBAN und HECHT, loc. cit. [6]) H. v. HALBAN, Z. physikal. Ch. **67**, 129. 1909.

Tabelle 6.

Reaktionen, deren Aktivierungswärme vom Lösungsmittel abhängt.

L.M.	Umlagerungen				Zerfallsreaktionen				
	Triazolderivat		Benzylxanthogensäure[1]		Triäthylsulfinbromid		L.M.	Stickstoffpentoxyd[2]	
	E (kcal)	Z	E (kcal)	Z	E (kcal)	Z		E (kcal)	Z
CS_2	—	—	14·4	$1·0 \cdot 10^{5}$	—	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2O$	—	—	13·4	$8·1 \cdot 10^{6}$	—	—	Gas		$3·4 \cdot 10^{13}$
$CHCl_3$	27·6	$1·7 \cdot 10^{17}$	—	—	27·7	$4·9 \cdot 10^{15}$	$CHCl_3$	24 bis 25	$5·4 \cdot 10^{13}$
C_6H_6	—	—	15·7	$4·1 \cdot 10^{6}$	—	—	—		—
$C_6H_5NO_2$	—	—	—	—	28·5	$3·0 \cdot 10^{16}$	—		—
$C_2H_2Cl_4$	—	—	—	—	31·1	$1·7 \cdot 10^{18}$	$C_2Cl_2H_4$		$4·7 \cdot 10^{13}$
CH_3COCH_3	19·7	$8·2 \cdot 10^{9}$	[15·9[3])	$3·4 \cdot 10^{11}$]	30·0	$1·7 \cdot 10^{19}$	CH_3NO_2		$3·4 \cdot 10^{13}$
$C_6H_5CH_2OH$	—	—	—	—	35·9	$2·7 \cdot 10^{19}$	—	—	—
Amylalkohol	—	—	—	—	33·3	$6·8 \cdot 10^{17}$	—	—	—
C_3H_7OH	—	—	—	—	33·7	$7·1 \cdot 10^{17}$	C_3H_7Cl	28·2	$29 \cdot 10^{13}$
C_2H_5OH	19·2	$3·2 \cdot 10^{9}$	—	—	—	$< 1 \cdot 10^{17}$	HNO_3	28·3	$27 \cdot 10^{13}$
CH_3OH	16·0	$4·4 \cdot 10^{7}$	15·9	$1·3 \cdot 10^{12}$	—	—	—	—	—
CH_3COOH	—	—	19·0	$4·8 \cdot 10^{12}$	—	—	—	—	—

[1]) v. HALBAN und HECHT, loc. cit. [2]) EYRING und DANIELS, J. Am. chem. Soc. **52**, 1472, 1486. 1930. [3]) Geschätzt.

Temperaturbereich bekannt ist. Die Aktivierungswärme ändert sich von L.M. zu L.M. sehr unregelmässig. v. HALBAN weist darauf hin, dass auch für einzelne L.M. die Aktivierungswärme von Temperatur zu Temperatur schwankt (einen Gang hat?). Der Faktor Z nimmt zunächst bis Benzylalkohol zu, und dann zu Äthylalkohol hin wieder ab. Dies ist auf Grund der Assoziationshypothese zu erwarten. Wie TURNER[1]) zeigen konnte, bildet das Triäthylsulfinbromid noch am Siedepunkt des $CHCl_3$ Komplexe von 5 bis 6 Molekülen. Vom Jodid weiss man auch aus ebullioskopischen Messungen, dass es im Aceton in einer Konzentration von 0·2 m Eigenkomplexe bildet[2]). Wir können also sagen, dass in inaktiven L.M. der Zerfall von Triäthylsulfinbromid durch Eigenkomplexe, in aktiven durch Komplexbildung mit den L.M.-Molekülen gehemmt wird. Bei Benzylalkohol scheint ein Optimum der Monomolekularität vorhanden zu sein.

Der N_2O_5-Zerfall ist die einzige Reaktion, bei der die Reihenfolge der L.M. sich nicht gut deuten lässt. Vielleicht liegt auch hier im $CHCl_3$ Autokomplexbildung vor, die hier jedoch die Reaktion fördert. Es bleibt immerhin erstaunlich, dass CH_3NO_2 zu den „inaktiven" und C_3H_7Cl zu den „aktiven" L.M. gehört, und dass Z im Vergleich zu anderen Reaktionen so wenig veränderlich ist. Man ist versucht anzunehmen, dass es eine Reaktion nach dem HERZBERG-Schema I sei[3]). Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Reaktion eine Folgereaktion besitzt, so dass die Effekte sich zum Teil herausheben können.

Die Tabelle 7 enthält die Reaktionen, die nur bei einer Temperatur gemessen sind, und deswegen nur eine angenäherte Deutung zulassen.

Die Abweichungen von unserer Reihenfolge, die an einzelnen Stellen dieser Tabelle auftreten, können sich eventuell später als durch die Änderung der Aktivierungsenergie hervorgerufen, herausstellen. Die von MEERWEIN und EMSTER untersuchte Camphenchlorhydratumlagerung in Isobornylchlorid zeigt Abweichungen von der Reihenfolge bei $CHCl_3$ und bei Kresol. Die erste lässt sich zur Zeit noch nicht deuten (siehe oben). Die zweite deutet MEERWEIN selbst durch den Hinweis, dass Kresol mit Verbindungen, die dem Camphenchlorhydrat chemisch ähnlich sind, Komplexverbindungen bildet. Dass die Umlagerung dann im Komplexion stattfindet, wie es HANTZSCH und

[1]) TURNER, J. chem. Soc. London **99**, 880. 1911. [2]) CARRARA, Gazz. **24** (II), 504. 1894. [3]) HERZBERG, Erg. exakt. Naturw. **10**, 207. 1930.

Meerwein annehmen, scheint uns noch nicht bewiesen zu sein. Man vergleiche z. B. die Diskussionen zwischen v. Halban und Hantzsch[1]).

Tabelle 7.

L. M.	Umlagerungen				Zerfallsreaktion	
	Campher-chlorhydrat → Isobornyl-chlorid[2])		Methyl-1-methyl-5-hydroxy-triazol-4-carboxylat $\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}$ Methylaminodiazomalonat[3])		Parabromphenyl-dimethylallyl-ammoniumbromid[4])	
	k	t	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^5$ $t = 50°$	k	$t°$
Petroläther. .	0·00062	40	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2O$ . . .	sehr klein	40	—	—	—	—
$CHCl_3$.	0·0149	40	—	—	0·000027	25
C_6H_6	0·00396	40	—	—	—	—
C_6H_5Cl	0·0123	40	—	—	—	—
C_6H_5CN . . .	0·0396	20	—	—	—	—
$C_6H_5NO_2$ . . .	0·0397	20	7·36	7·36	0·000080	25
$C_2H_2Cl_4$. . . .	—	—	—	—	0·000078	25
$CH_3COOC_2H_5$	—	—	6·46	11·7	—	—
CH_3COCH_3. .	—	—	1·36	7·26	0·00045	35
$C_6H_5CH_2OH$.	—	—	0·273	2·32	—	—
CH_3NO_2 . . .	0·373	20	—	—	—	—
CH_3OH. . . .	—	—	0·120	2·53	—	—
SO_2	sehr gross	—	—	—	—	—
Kresol		—	—	—	—	—

Dimroth konnte z. B. (loc. cit.) zeigen, dass die Triazolumlagerung (zweite Reaktion dieser Tabelle) in dem undissoziierten Anteil der Moleküle vor sich geht. Wir glauben jedoch nicht, dass die Änderung des Dissoziationsgrades die einzige Wirkung der L.M. sei, da die Reaktion mit steigender Aktivität der L.M. in beiden Richtungen gehemmt wird. Eine Ausnahme bildet vorläufig Äthylformiat, von dem das oben über Aktivierungsenergie Gesagte gilt.

Wie vorsichtig man bei dieser Tabelle 7 sein muss, zeigt die letzte tabellierte Reaktion: Während die Reaktionsgeschwindigkeit von $CHCl_3$ zu $C_2H_2Cl_4$ zunimmt, nimmt die Grösse Z, die uns zunächst beschäftigt, ab: In diesen beiden L.M. ist nämlich die Reaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen untersucht; E ist etwa 29 bzw. 27·6 und Z dementsprechend 4 bzw. $1·6 \cdot 10^{16}$.

[1]) v. Halban bzw. Hantzsch, Z. Elektrochem. **30**, 194, 601. 1924. [2]) Meerwein und Emster, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2500. 1922. [3]) Dimroth, loc. cit. [4]) v. Halban, Z. physikal. Ch. **87**, 129. 1909.

Noch früher fand HANTZSCH[1]) als Wirksamkeitsreihenfolge für die Hemmung der Umlagerung der Isonitroso- in Nitrosokörper:

Wasser—Alkohol—Äther[2])—Benzol—Chloroform.

STOBBE[3]) fasst analog die Ergebnisse vieler Autoren zusammen in der Feststellung, dass Wasser, Alkohol und ähnliche Stoffe die Keto-Enolumlagerung beschleunigen, während Benzol und $CHCl_3$ sie hemmen.

LOWRY[4]) ist in den letzten Arbeiten über die Mutarotation des Zuckers von seiner Ansicht, dass die Mutarotation nur durch Ionen oder Wasser bewirkt werden kann, abgegangen; danach sind nach Wasser die besten Katalysatoren die Alkohole (etwa 30mal schlechter als Wasser), dann käme Pyridin, Äthylacetat, Benzol, und als letztes das katalytisch unwirksame $CHCl_3$. Der Mechanismus der Katalyse führt über eine Bildung von Anlagerungskomplexen oder Anlagerungsverbindungen. Arbeitet man in neutralen L.M., zu denen man den Katalysator in geringen Mengen zusetzt, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit, wie TRAILL[5]) und MOELWYN-HUGHES[6]) gezeigt haben, durch die Zahl der Stösse bestimmt. Ist aber das L.M. selbst der Katalysator, so kommt es in der Hauptsache auf seine Fähigkeit an, Komplexe zu bilden.

Von der Umlagerung von Bromdiazoniumchlorid in Chlordiazoniumbromid[7]) zeigten HANTZSCH und SMYTHE, dass sie durch die L.M. in der Reihenfolge

Äthylalkohol—Eisessig—Methylalkohol—H_2O

gehemmt wird. Aus den für Methylalkohol angegebenen k-Werten berechnet sich E zu etwa 34 kcal und Z zu etwa $1 \cdot 10^{23}$ [8]).

Über monomolekulare photochemische Reaktionen in Lösungen liegen zwei Arbeiten vor, bei denen die L.M. einigermassen variiert wurden:

---

[1]) HANTZSCH und SCHULTZE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2251. 1896. [2]) Da Isonitrosokörper nach den Leitfähigkeitsmessungen der Autoren echte Säuren sind, ist diese Stellung des Äthers ohne weiteres verständlich. [3]) STOBBE, Lieb. Ann. **326**, 347. 1903. [4]) LOWRY und RICHARDS, J. chem. Soc. London **1925**, 1385. [5]) TRAILL, Phil. Mag. (7) **13**, 225. 1932. [6]) MOELWYN-HUGHES, Nature, 27. Februar 1932. [7]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 505. 1900. [8]) Die Racemisierungsgeschwindigkeit von Pinen (SMYTH, J. Am. chem. Soc. **49**, 43. 1927) wurde nur in inaktiven L.M. untersucht. Der Zerfall von 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure (MOELWYN-HUGHES und HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **131**, 186. 1931) scheint uns noch etwas ungeklärt zu sein.

1. Eine qualitative Arbeit von DRECHSLER[1]) über den $Fe(CO)_5$-Zerfall in verschiedenen L.M., wobei die Wirksamkeitsreihenfolge mit der die Reaktion gehemmt wird, der unseren entspricht, während die Absorption unbeeinflusst bleiben soll (?).

2. BOWEN und WING MIN CHEUNG[2]) haben den Zerfall von ClO_2 in CCl_4 und H_2O untersucht. Sie finden ausser einer verschiedenen Quantenausbeute in beiden Fällen eine Verschiebung der Prädissoziationsgrenze zu längeren Wellen gegenüber dem Gas hin (von 3753 zu 4360 Å), wie es schon FINKELNBURG und SCHUMACHER[3]) vorausgesagt haben, und ein flacheres Ansteigen der Quantenausbeute, wie in der Gasphase, wobei die Reihenfolge Gas—CCl_4—H_2O gewahrt wird.

Wenn wir die Reaktionen danach einteilen, ob sie durch L.M. von wachsender Selbstassoziation beschleunigt oder verlangsamt werden, so erhalten wir die Tabelle 8.

Tabelle 8.

Beschleunigte Reaktionen	E	Z	Verlangsamte Reaktionen	E	Z
Äthylxanthogensäure-Zerfall . .	13	$7{\cdot}4 \cdot 10^{3}$	Stickstofftetroxyd-Gleichgewicht	22·8	—
Benzylxanthogensäure-Zerfall . .	14·4	$1{\cdot}0 \cdot 10^{5}$	Hexaphenyläthan-Gleichgewicht	11·0	—
Chloramylamin-Umlagerung . . .	15	$7{\cdot}9 \cdot 10^{4}$	Triazol-Umlagerungen . .	27·6	$1{\cdot}7 \cdot 10^{17}$
			Bromdiazoriumchlorid-Umlagerungen	34	$1 \cdot 10^{23}$
			Triäthylsulfinbromid-Zerfall	30	$1{\cdot}7 \cdot 10^{19}$
			Parabromphenyldimethylallylammoniumbromid-Zerfall	29	$4 \cdot 10^{16}$

Die Zahlen geben die Aktivierungswärme (in Kilogrammcalorien) und den Faktor Z in den inaktivsten der untersuchten L.M., für Triäthylsulfinbromid in Benzylalkohol, an.

Wir sehen also, dass die Reaktionen, bei denen E und Z klein sind (mit Ausnahme von Hexaphenyläthan)[4]), beschleunigt, die, bei denen E und Z gross sind, verlangsamt werden.

[1]) DRECHSLER, Z. Elektrochem. **34**, 320. 1928. [2]) BOWEN und WING MIN CHEUNG, J. chem. Soc. London **1932**, 1200. [3]) FINKELNBURG und SCHUMACHER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 704. 1931. [4]) Vgl. Anm. 1, S. 447.

Wir können also das Ergebnis des gesamten, bis jetzt vorliegenden Materials so zusammenfassen:

1. Die Eigenschaft, welche die Wirksamkeit eines L.M. für monomolekulare Reaktionen bestimmt, ist eine Fähigkeit, mit dem gelösten Stoff Schwärme oder Komplexe zu bilden. Im allgemeinen geht diese Fähigkeit parallel mit der Selbstassoziation der L.M.; in einzelnen Fällen wird sie jedoch durch Besonderheiten des sterischen Aufbaues oder durch Elektronenwechselwirkungskräfte bestimmt. Ebenso kann die Resonanzschärfe der Eigenschwingungen des L.M. und des gelösten Stoffes von Einfluss sein.

2. Durch die Lösungsmittel wird im wesentlichen[1]) der Faktor Z beeinflusst, und zwar derart, dass, falls Z gross ist, der Wert durch die „aktiven" L.M. verkleinert, falls es klein ist — 10^3 bis 10^9 —, vergrössert wird.

Theoretische Deutung.

Vor kurzer Zeit hat Moelwyn-Hughes[2]) eine Theorie der L.M.-Wirkung entwickelt, die darauf beruht, dass die Energieübertragung beim Stoss zwischen L.M.-Molekülen und reagierendem Molekül je nach dem L.M. verschieden ist. Was sich von L.M. zu L.M. ändert, ist ausserdem die Stosszahl, die nach einer Formel von Jowett[3]) berechnet wird. Es ist hier nicht der Ort, die Mängel der Jowettschen Annahmen zu besprechen; wir glauben ganz unabhängig davon, die Theorie von Moelwyn-Hughes verwerfen zu müssen, denn:

1. Es ist schwer denkbar, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen mit etwa 10^{13} Stössen pro Sekunde[4]) den Gesetzen der Reaktionen in verdünnten Gasen ($5 \cdot 10^9$ Stösse pro Sekunde bei 1 Atm. Druck) folgen sollte; vielmehr müsste die Zahl der Stösse genügen, um den Mechanismus zu gewährleisten, den Polanyi und Wigner (loc. cit.) behandelt haben.

2. Ferner kommt Moelwyn-Hughes zu dem Schluss, dass die Zahl der Freiheitsgrade, die während eines Stosses von Triäthylsulfinbromid mit $CHCl_3$ in Energieaustausch treten, 7, mit CH_3COOH nur 3 sei. Da erstens wegen des Dipolmoments der $COOH$-Gruppe die Annahme näher liegt, dass ein Stoss mit CH_3COOH länger dauert, und

[1]) Nach Tabelle 6 scheint für E mit einer Ausnahme (das geringe Q von Benzylxanthogensäure in Äther lässt sich deuten) dieselbe Reihenfolge der L.M. zu gelten. Dieses Ergebnis ist aber noch zu unsicher. [2]) Moelwyn-Hughes, J. chem. Soc. London **1932**, 95. [3]) Jowett, Phil. Mag. (7) **8**, 1059. **1928**. [4]) Nach Jowett gerechnet.

da zweitens die Wechselwirkung durch die Resonanz der vielen $C-H$-Bindungen begünstigt ist, so ist dieses Ergebnis von MOELWYN-HUGHES absolut unverständlich.

Die Einwände gegen die Hypothese des Löslichkeitseinflusses haben wir bei der Besprechung der einzelnen Reaktionen gebracht. Das wesentliche darüber wurde schon von v. HALBAN und HECHT mitgeteilt.

Es ist zur Zeit unmöglich, eine Theorie des Lösungsmitteleinflusses bei monomolekularen Reaktionen zu liefern. Wir glauben jedoch einige Gesichtspunkte hervorheben zu müssen, die sich aus dem experimentellen Material ergeben, und die vielleicht die Punkte sind, wo eine spätere Theorie einzusetzen hätte.

1. Wir haben zwei Typen von Reaktionen zu unterscheiden:

a) Solche, bei denen $\log Z$ gross ist, etwa 15 bis 20, und deren Aktivierungswärme von der Grössenordnung von 20 bis 35 kcal ist, d. h. bei denen die Aktivierungsenergie zum Lösen einer lockeren Bindung ausreicht[1]).

b) Solche, bei denen die Aktivierungswärme klein, etwa 10 bis 15 kcal und $\log Z \approx 3$ bis 9 ist. Diese letzteren sind vielleicht „Tunnelreaktionen“[2]).

Während die ersten Reaktionen verlangsamt werden, werden die zweiten durch „aktivere“ L.M. beschleunigt. (Vielleicht durch Aufhebung irgendwelcher Übergangsverbote im elektrischen Feld[3]) oder durch ein Verschieben der Potentialkurven.)

2. Die Energieübertragung geschieht in Flüssigkeiten wahrscheinlich nicht über Translationsenergie beim Stoss wie in Gasen, sondern über Schwingungsenergie, nach einem Mechanismus etwa, wie ihn HERZFELD und MAYER[4]) für Energieaustausch zwischen Kristall und adsorbiertem Molekül annehmen. Da die L.M., die in Frage kommen, meist ähnliche Bindungen enthalten, wie das gelöste Molekül, zwischen

---

[1]) Der Zerfall von Hexaphenyläthan, der zu dieser Gruppe gehört, erfordert wohl eine geringere Aktivierungswärme, diese ist jedoch (siehe oben) gleich der Dissoziationsenergie. [2]) Etwa ROGINSKY und ROSENKEWITSCH, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930. [3]) Ähnliche Wirkungen des Magnetfeldes des O_2-Moleküls wurden verschiedentlich beobachtet, z. B. KONDRATJEW und POLAK, Z. Physik **76**, 386. 1932. LOOMIS und FULLER, Physic. Rev. **39**, 180. 1932. Bei diesen Reaktionen ist eine Beeinflussung durch äussere elektrische Felder zu erwarten. Versuche sind geplant. [4]) HERZFELD und MEYER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 669. 1931.

beiden also eine gewisse Resonanz herrscht, ist eine solche Energieübertragung besonders begünstigt. Dieser Energieaustausch mit der Umgebung findet mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit bei jeder Neuverteilung der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade des Moleküls statt, wobei diese Wahrscheinlichkeit nach dem von HERZFELD und MAYER angenommenem Mechanismus, ceteris paribus proportional dem Quadrat der Wechselwirkungsenergie und der Zahl der gekoppelten Moleküle ist, d. h. von denselben Grössen wie die Assoziation abhängt.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass es eine bestimmte Wirksamkeitsreihenfolge der L.M. bei monomolekularen Reaktionen gibt, die im wesentlichen durch ihre Selbstassoziation, die ein erstes Mass für die Assoziation mit dem gelösten Stoff ist, bedingt ist. Chemische Verwandtschaften und Resonanz der Eigenschwingungen können diese Reihenfolge in einzelnen Fällen verändern.

2. Ein gesetzmässiger Einfluss ist nur bei dem Faktor Z der ARRHENIUSschen Gleichung zu beobachten. Ist Z in der Grössenordnung von 10^{11} oder grösser, so wird die Reaktion durch die L.M. verlangsamt. Ist Z klein, so wird die Reaktion beschleunigt. Eine Reihe von Reaktionen wird diskutiert.

3. Es wird eine vorläufige Arbeitshypothese vorgeschlagen, nach der bei den ersten Reaktionen (Z gross, E gross) die L.M. eine Zerstreuung der Energie bewirken, bei der zweiten Gruppe der Reaktionen dagegen (Z und E klein), die wahrscheinlich „Tunnelreaktionen" sind, eine Störung der Potentialkurven und somit eine Beschleunigung hervorrufen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

27. September 1932.

Die Teildrucke und Verteilungszahlen der Essigsäure über ihren wässerigen Lösungen bei 25° C.

Von

Karl Fredenhagen und Helmut Liebster.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 32.)

Es wurden die Partialdrucke der Essigsäure über ihren wässerigen Lösungen nach einer Mitführungsmethode gemessen und die Verteilungszahlen der Essigsäure-Einfachmoleküle berechnet.

Es ist unmöglich, die Löslichkeit einer beliebigen Substanz in einer Flüssigkeit auf Grund irgendwelcher Eigenschaften des Lösungsmittels oder des zu lösenden Stoffes vorherzusagen. Zwar verfügt die organische Chemie über gewisse empirische Regeln, die, so wertvoll sie für die Praxis des Laboratoriums sind, kaum mehr besagen, als dass die chemische Konstitution von Lösungsmittel und Gelöstem von wesentlicher Bedeutung ist. Bei diesen praktischen Regeln handelt es sich um die Lösbarkeit schlechthin. Noch viel weniger ist über die quantitative Seite des Problems, die Grösse der Löslichkeit, bekannt. Hier fehlt zur Zeit jeder theoretische Leitgedanke. Man muss daher versuchen, ein möglichst grosses Versuchsmaterial zu sammeln, um auf empirischem Wege etwas über die Ursachen der Löslichkeit, die lösenden Kräfte, zu erfahren.

Für das hier vorliegende Problem ist es unzweckmässig, als Mass der Löslichkeit die Menge des Gelösten in der gesättigten Lösung anzugeben. Nach dieser Definition würden z. B. sämtliche flüssigen Stoffe, die mit einem anderen Lösungsmittel unbeschränkt mischbar sind, in diesem die gleiche „Löslichkeit" besitzen. Das rationelle Mass für die Löslichkeit, oder besser gesagt für die lösenden Kräfte auf einen Stoff M, ist die Verteilungszahl L, das Verhältnis der im Lösungsgleichgewicht vorhandenen Konzentrationen in Lösung c_L und Gasphase c_G:

$$L = \frac{c_L}{c_G}. \tag{1}$$

Es beträgt nämlich die zu gewinnende maximale Arbeit A bei der Überführung eines Mols aus dem Gasraum von der beliebigen Konzentration c'_G in die Lösung mit der beliebigen Konzentration c'_L:

$$A = RT \ln L \frac{c'_G}{c'_L}. \tag{2}$$

Wird im Verteilungsgleichgewicht $\frac{c'_G}{c'_L} = \frac{1}{L}$, so ist $A = 0$[1]). Wie die lösenden Kräfte hängt die Verteilungszahl L von Konzentration und Temperatur ab. Ist L gross, so löst sich, an der Konzentration in der Gasphase gemessen, viel, die lösenden Kräfte sind gross.

Gleichung (2) gilt nur im Falle verdünnter Lösungen, d. h. wenn für den gelösten Stoff in beiden Phasen die Gasgesetze gelten. In konzentrierteren Lösungen haben die L-Werte dagegen nur die Bedeutung eines Konzentrationsverhältnisses. Trotzdem kann man, solange es sich nur darum handelt, die Einflüsse zu studieren, welche Konzentration, Temperatur und chemische Natur auf die Löslichkeit haben, L auch im Falle konzentrierter Lösungen als angenähertes Mass der Lösungskräfte ansehen. Es erübrigt sich zu bemerken, dass bei vorhandener Assoziation oder Dissoziation L für jede Molekülsorte gesondert zu berechnen ist. Die Gesamtlöslichkeit ist dann natürlich von mehreren L-Werten abhängig.

So praktisch auch die Einführung der Verteilungszahl L ist, darf doch nicht übersehen werden, dass es aussichtslos erscheint, etwa den Partialdruck von $NaCl$ über einer 1 norm. $NaCl$-Lösung experimentell messen zu wollen. Die grosse und besonders wichtige Klasse der anorganischen Salze scheidet daher leider für die experimentelle Untersuchung fast vollkommen aus. Für nicht allzu verdünnte Lösungen der Quecksilberhalogenide, vielleicht auch der Zink- und Cadmiumhalogenide, kann man dagegen hoffen, dass die Verteilungszahlen des undissoziierten Anteils direkt messbar sein werden.

Bei den starken Halogenwasserstoffsäuren HCl, HBr und HJ kann man zwar ihre Partialdrucke über relativ verdünnten wässerigen Lösungen experimentell bestimmen, aber bei diesen starken Elektrolyten reichen diese Partialdrucke noch nicht zur Berechnung der Verteilungszahlen aus, weil es bisher nicht möglich ist, die Konzentration des undissoziierten Bestandteils in der Lösung eindeutig festzulegen. In Äthylalkohol ist HCl sehr viel schwächer dissoziiert als in Wasser, so dass hier eine Bestimmung der Konzentration der in der Lösung undissoziierten HCl möglich ist. Da ausserdem auch schon Partialdruckmessungen des HCl über verdünnten äthylalkoholischen Lösungen ausgeführt sind, lässt sich hier, wie schon an anderer Stelle

---

[1]) Über Verteilungszahlen und Lösungskräfte siehe auch K. FREDENHAGEN, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 352. 1931.

dargelegt wurde[1]), die Verteilungszahl des *HCl* gegenüber Äthylalkohol berechnen. Man erhält den Wert $L = 1{\cdot}37 \cdot 10^4$. Gegenüber Wasser kann man vielleicht mit einer Verteilungszahl rechnen, welche etwa um eine Zehnerpotenz grösser ist.

Für die Bestimmung der Verteilungszahlen über wässerigen Lösungen scheinen in erster Linie schwache Säuren, wie Essigsäure, Fluorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure geeignet. Über die an diesen drei Säuren durchgeführten Messungen und Berechnungen sei in dieser und den beiden folgenden Arbeiten berichtet.

Die Verteilungszahlen der Essigsäure über ihren wässerigen Lösungen von 0·018 bis 2·54 norm.

Die Partialdrucke der Essigsäure wurden nach der von Dolezalek[2]), Gahl[3]) und Bates und Kirschman[4]) ausgearbeiteten dynamischen Methode bestimmt. Als Sättiger diente nach dem Vorgang von Bates und Kirschman ein System von neun waagerecht liegenden parallelen Rohren von je 30 cm Länge und 1·5 cm Durchmesser, welche miteinander durch kurze Bogen verbunden und zur Hälfte mit der zu untersuchenden Essigsäurelösung gefüllt waren. Der Luftstrom hatte eine Geschwindigkeit von 2 bis 7 Litern in der Stunde. Es wurde festgestellt, dass Sättigung auch bei der grössten Strömungsgeschwindigkeit schon nach dem Durchströmen des fünften Rohres eingetreten war; trotzdem wurden der Sicherheit halber stets alle neun Rohre verwandt.

Zur Messung der mitgeführten Menge Essigsäure wurde der gesättigte Luftstrom durch ein Absorptionsgefäss geleitet, in dem die Änderung der Leitfähigkeit gemessen wurde. Da Essigsäure von reinem Wasser nur langsam adsorbiert wird, wurde das Absorptionsgefäss mit $^1/_{50}$ norm. Natronlauge gefüllt. Verwertet wurden nur Messungsreihen, bei denen in gleichen Zeiten während eines grösseren Zeitraums gleiche Mengen übergeführt wurden. Die ganze Versuchsanordnung befand sich in einem Thermostaten von 25° C.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Normalität der untersuchten Lösungen an Essigsäure, Spalte 2 die in der geschilderten Weise gefundenen Partialdrucke der Essigsäure über diesen Lösungen. Spalte 3 enthält die

[1]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 207. 1929. [2]) Dolezalek Z. physikal. Ch. **26**, 321. 1898. [3]) Gahl, Z. physikal. Ch. **33**, 178. 1900. [4]) Bates und Kirschman, J. Am. chem. Soc. **41**, 1991. 1919.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5
Normalität der Essigsäurelösungen	Partialdrucke der Essigsäure in mm *Hg*	Konzentration der undissoziierten Essigsäure in der wässerigen Lösung	Partialdrucke der Essigsäureeinfachmoleküle in mm *Hg*	Verteilungszahlen der Essigsäureeinfachmoleküle
0·0184	0·00407	0·0179	0·00404	$8·24 \cdot 10^4$
0·1063	0·0195	0·1051	0·0185	$10·6 \cdot 10^4$
0·2045	0·0378	0·2027	0·0345	$10·9 \cdot 10^4$
0·2259	0·0404	0·2239	0·0368	$11·4 \cdot 10^4$
0·527	0·0846	0·524	0·0709	$13·7 \cdot 10^4$
0·677	0·1167	0·674	0·0934	$13·4 \cdot 10^4$
0·802	0·1378	0·798	0·107	$13·9 \cdot 10^4$
1·007	0·1833	1·003	0·134	$13·9 \cdot 10^4$
1·190	0·2235	1·186	0·156	$13·6 \cdot 10^4$
1·210	0·240	1·205	0·165	$14·1 \cdot 10^4$
1·500	0·316	1·495	0·206	$13·5 \cdot 10^4$
1·513	0·334	1·508	0·212	$13·2 \cdot 10^4$
1·927	0·412	1·922	0·246	$14·5 \cdot 10^4$
2·328	0·546	2·322	0·300	$14·4 \cdot 10^4$
2·545	0·613	2·539	0·325	$14·5 \cdot 10^4$

Konzentrationen der undissoziierten Essigsäure in den untersuchten Lösungen. Als Unterlage für diese Berechnungen diente die Arbeit von SCHREINER[1]), welcher die elektrolytische Dissoziation wässeriger Essigsäurelösungen in dem Gebiet von 0·02 bis 2·5 norm. genau untersucht hat. Da die Essigsäure in der Gasphase zum Teil zu Doppelmolekülen polymerisiert ist, musste aus dem gefundenen Sättigungsdampfdruck der Dampfdruck der Einfachmoleküle berechnet werden. Als Grundlage für die Berechnung diente die Gleichung

$$K_p = \frac{p(CH_3COOH)_2}{p^2(CH_3COOH)} = 2·72. \tag{3}$$

Der Wert 2·72 wurde hierbei aus den Angaben von WREWSKY[2]) und Mitarbeitern für die Temperaturen von 25° C extrapoliert. Die berechneten Werte sind in der 4. Spalte angegeben. Die in der 5. Spalte verzeichnete Verteilungszahl L ist gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der undissoziierten Essigsäure in Flüssigkeits- und Gasphase. Fig. 1 zeigt den Gang dieser Verteilungszahlen in graphischer Darstellung. Man sieht, dass sich die Verteilungszahlen im Gebiet der Konzentrationen von etwa 0·02 bis 2·5 norm. von $8·24 \cdot 10^4$ bis $14·5 \cdot 10^4$ ändern. Wir gelangen also zu dem bemerkenswerten Er-

[1]) SCHREINER, Z. anorg. Ch. **115**, 181. 1921. [2]) M. S. WREWSKY, K. P. MIŠČENKO und B. A. MUROMZEW, Z. physikal. Ch. **133**, 362. 1928.

gebnis, dass die Verteilungszahl der Essigsäure in dem Gebiet der geringen Konzentrationen nicht konstant ist, sondern merklich ansteigt.

Die hier mitgeteilten Versuche wurden schon 1926 abgeschlossen, doch wurde ihre Veröffentlichung hinausgeschoben, um zunächst noch einige weitere Untersuchungen durchzuführen, über welche in den beiden folgenden Arbeiten berichtet wird.

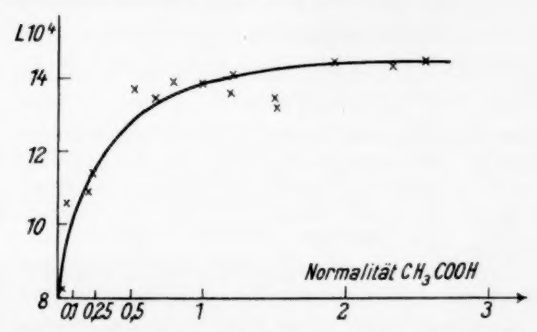


Fig. 1. Verteilungszahlen der Essigsäure bei 25° C.

Zusammenfassung.

Es wurden die Partialdrucke der Essigsäure über ihren wässerigen Lösungen von 0·018 bis 2·54 norm. nach der Mitführungsmethode bestimmt und hieraus die Verteilungszahlen der Essigsäureeinfachmoleküle gegenüber ihren wässerigen Lösungen berechnet. Es ergab sich hierbei, dass diese Verteilungszahlen nicht konstant sind, sondern in dem untersucheten Gebiet von 8·24 bis $14·5 \cdot 10^4$ ansteigen.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.
14. Oktober 1932.

Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs über dem Zweistoffsystem [H_2O-HF] bei 25° C und die Siedepunktskurve dieses Systems bei Atmosphärendruck.

Von

Karl Fredenhagen und Marianne Wellmann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 32.)

Es wurden gemessen bzw. berechnet: 1. die Leitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten wässeriger Fluorwasserstofflösungen bis zur Verdünnung 1 : 10000. 2. die Partialdrucke und Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs über seinen wässerigen Lösungen bei 25° C. 3. die Siedepunktskurve des Systems [H_2O-HF] bei Atmosphärendruck.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Messung der Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs über dem Zweistoffsystem [H_2O-HF], und zwar von der geringen Konzentration von 0·05 norm. HF in H_2O bis zu reinem Fluorwasserstoff bei einer Temperatur von 25° C. Über Definition und Bedeutung der Verteilungszahl als dem Konzentrationsverhältnis in Flüssigkeits- und Gasphase ist in der vorstehenden Arbeit alles Notwendige gesagt. Zur Ausführung der Messungen wurde die Mitführungsmethode gewählt, die im Prinzip darin besteht, dass ein gemessenes Gasvolumen über die zu untersuchende Lösung streicht, sich mit ihrem Dampf sättigt und die mitgeführte Menge in einem Absorptionsgefäss wieder abgibt, in dem sie quantitativ bestimmt werden kann. Die Apparatur glich im wesentlichen derjenigen, die BATES und KIRSCHMAN[1]) zur Bestimmung der Partialdrucke der Salzsäure verwandten. Zur Überführung des Fluorwasserstoffs vom Sättiger zum Absorptionsgefäss diente Knallgas, das aus 15%iger Natronlauge elektrolytisch entwickelt wurde. Das Gasvolumen errechnete sich aus Stromstärke und Zeit. Je nach der Konzentration der Lösung variierte die Stromstärke zwischen 0·5 und 2 A. Das Gas wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und passierte dann zur Vorsättigung eine Waschflasche aus Silber, die mit Flusssäure der zu messenden Konzentration gefüllt war. Dieses Vorsättigungsgefäss war durch ein Silberrohr von 10 cm Länge direkt verbunden mit dem eigentlichen Sättiger, der aus einer horizontal liegen-

[1]) S. J. BATES und H. D. KIRSCHMAN, J. Am. chem. Soc. **41**, 1991. 1919.

den Silberspirale von 2 cm Durchmesser und 185 cm Länge bestand. Die Silberspirale wurde nur zur Hälfte mit der zu untersuchenden Flussäurelösung gefüllt (etwa 200 cm³), damit das Gas über eine möglichst grosse Flüssigkeitsoberfläche streichen konnte. Das Durchperlen des Gases durch die Flüssigkeit wurde vermieden, weil hierbei leicht kleinste Tröpfchen entstehen, die sich kaum wieder restlos aus dem Gasstrom entfernen lassen. Durch die Vorsättigung wurde bezweckt, 1. dass man die Strömungsgeschwindigkeit erhöhen konnte, ohne die Sättigung einzubüssen, und 2. dass der Lösung im Hauptsättigungsgefäss nur noch so wenig Fluorwasserstoff entnommen wurde, dass sich ihre Konzentration während der Dauer eines Versuchs praktisch nicht änderte. Der Sättiger (*S* in Fig. 1) trug an einem Ende ein senkrechtes Ansatzrohr *A* aus Gold-Platinlegierung, auf das ein zweimal gebogenes und in eine Kapillare auslaufendes Gold-Platinrohr *R* zur Überführung des mit Fluorwasserstoff gesättigten Gasstromes zum Absorptionsgefäss mittels Schliff aufgesetzt werden konnte. Dieses Übergangsrohr wurde möglichst kurz und eng gewählt und bei allen Versuchen elektrisch geheizt, da besonders bei den Messungen kleiner Partialdrucke bereits Spuren an der Rohrwand adsorbierten Wassers sehr störend wirken, weil sie den Fluorwasserstoff stark absorbieren. Als Material dieses Rohres wurde Gold-Platin gewählt; Silber reagiert — zumal in Gegenwart von Sauerstoff — langsam mit Fluorwasserstoff und erwies sich daher an dieser Stelle als unbrauchbar. Der vom Gasstrom mitgeführte Fluorwasserstoff wurde in sorgfältig destilliertem Wasser ($\varkappa = 2$ bis $3 \cdot 10^{-6}$) absorbiert und aus der Änderung der Leitfähigkeit die Menge des absorbierten Fluorwasserstoff in der später angegebenen Weise berechnet. Das Absorptionsgefäss *L* diente also gleichzeitig als Leitfähigkeitsgefäss und hatte die in Fig. 1 gezeigte zweischenklige Form. Es war aus Gold-Platinlegierung gefertigt. In den engen Schenkel wurde die Kapillare, aus der das mit Fluorwasserstoff gesättigte Gas ausströmte, in das Leitfähigkeitswasser bis dicht unter die Verengung *V* eingeführt, so dass die entstehenden Gasblasen durch die Verengung nach oben und durch das enge Verbindungsrohr in den weiten Schenkel des Gefässes wanderten. Auf

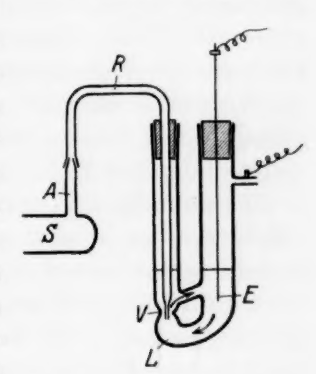


Fig. 1.

diese Weise wurde eine bestmögliche Zirkulation der Flüssigkeit erreicht. Die Leitfähigkeit wurde in dem weiten Schenkel an der Stelle E gemessen. Als eine Elektrode diente das Gold-Platingefäss selbst, als zweite ein in den weiten Schenkel eingeführter dicker Platindraht. Die Grösse des Leitfähigkeitsgefässes war so gewählt, dass 10 cm³ Wasser zur Absorption des Fluorwasserstoffs genügten. Um den regelmässigen Verlauf des Versuchs an dem Durchperlen der Gasblasen durch das Wasser beobachten zu können, wurde das Gas aus dem Gold-Platinleitfähigkeitsgefäss in ein analog gebautes zweischenkliges Gefäss aus Glas geleitet, das ebenfalls mit 10 cm³ Leitfähigkeitswasser gefüllt war. Mit Hilfe dieses zweiten Absorptionsgefässes konnte gleichzeitig eine Kontrolle erreicht werden, ob die Absorption in dem ersten Leitfähigkeitsgefäss quantitativ war, indem auch in dem gläsernen Absorptionsgefäss die Leitfähigkeit gemessen wurde.

Vor- und Hauptsättigungsgefäss, das elektrisch geheizte Übergangsrohr und beide Leitfähigkeitsgefässe wurden in einem Wasserthermostaten auf $25 \pm 0{\cdot}05°$ C gehalten.

Zur Berechnung der absorbierten Menge Fluorwasserstoff aus den Leitfähigkeitsmessungen mussten die Leitfähigkeiten bzw. die Dissoziationskonstanten wässeriger Flussäurelösungen bekannt sein. Über die Leitfähigkeit liegen Messungen von Ostwald[1]) und Deussen[2]) vor, die gut übereinstimmende Werte lieferten. Aus diesen Messungen folgt, dass wässerige Flussäure bei stärkeren Konzentrationen Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zeigt, während dieses Gesetz bei Verdünnungen von etwa 128 Liter/Mol ab als erfüllt angesehen werden kann. Unter Zugrundelegung verschiedener Werte für Λ_∞ errechneten Deussen[2]), Wegscheider[3]), Pick[4]) und Davies und Hudleston[5]) aus den oben erwähnten Leitfähigkeitsmessungen für die verdünnten Lösungen von 128 bis 1024 Liter/Mol Dissoziationskonstanten, die zwischen $7{\cdot}7$ und $7{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ liegen. In Tabelle 1 sind die Werte der Dissoziationskonstanten angegeben, die man aus den Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald und Deussen mit Hilfe des von Davies und Hudleston bestimmten Wertes $\Lambda_\infty = 400{\cdot}4$ erhält.

Bei unseren Messungen der Verteilungszahlen wurde nun während eines Versuchs die Leitfähigkeit des den Fluorwasserstoff absorbierenden

[1]) Ostwald, J. pr. Ch. (2) **32**, 303. 1885. [2]) Deussen, Z. anorg. Ch. **44**, 310. 1905. [3]) Wegscheider, Z. physikal. Ch. **69**, 620. 1909. [4]) Pick, Nernst-Festschrift, S. 364, Halle 1912. [5]) Davies und Hudleston, J. chem. Soc. London **125**, 260. 1924.

Tabelle 1. Dissoziationskonstante wässeriger Fluorwasserstofflösungen.

V	$k \cdot 10^4$		V	$k \cdot 10^4$	
	Ostwald	Deussen		Ostwald	Deussen
1	—	39·8	64	7·52	7·98
2	—	22·8	128	7·25	7·58
4	14·47	15·05	256	7·10	7·47
8	11·0	11·25	512	6·84	7·36
16	8·63	9·48	1024	6·94	7·58
32	8·12	8·50			

Wassers in regelmässigen Zeitabständen, z. B. von 10 zu 10 Minuten, gemessen und versucht, die Menge des mitgeführten Fluorwasserstoff unter Zugrundelegung der Dissoziationskonstante $7 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ zu berechnen. Hierbei ergab sich aber das unmögliche Resultat, dass die pro Zeitintervall mitgeführte Menge Fluorwasserstoff nicht konstant war, sondern mit zunehmender Versuchsdauer, also auch mit zunehmender Konzentration der Flussäurelösung im Leitfähigkeitsgefäss, wuchs. Eine genaue Prüfung der Apparatur und der möglichen Fehlerquellen bei der Ausführung der Versuche ergab, dass das Auftreten des gefundenen Ganges in der pro Zeiteinheit mitgeführten Menge Fluorwasserstoff nicht durch derartige Fehlerquellen verursacht sein konnte, zumal verschiedene Messungen an Flussäurelösungen derselben Konzentration gut übereinstimmende Werte lieferten. Es blieb daher nur übrig, dass die Berechnung der mitgeführten Menge Fluorwasserstoff auf Grund der benutzten Dissoziationskonstanten fehlerhaft war. Wir wiederholten daher die Messungen der Leitfähigkeiten wässeriger Flussäurelösungen und dehnten sie vor allem auf Verdünnungen über 1000 Liter/Mol aus, da gerade diese grösseren Verdünnungen für unsere Versuche ausschlaggebend waren.

Die Flussäurelösungen für die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit besonderer Sorgfalt hergestellt. Das dazu verwendete Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 1 \cdot 10^{-6}$. In einer Flasche aus Gold-Platin, die zwei seitliche Ansatzrohre besass, wurde zu diesem Leitfähigkeitswasser aus einem silbernen Vorratsgefäss reinster Fluorwasserstoff zudestilliert und durch Verdünnen zunächst eine genau 1 norm. Flussäurelösung hergestellt, die als Ausgangslösung für alle anderen Konzentrationen diente. Die Einstellung der Lösungen geschah mittels Titration. Ein abgemessenes Quantum der Säure wurde zu einem Überschuss CO_2-freier Kalilauge gegeben und die überschüssige Lauge

in der Hitze mit Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem Gold-Platingefäss, das 50 cm³ Lösung fasste, bei 25° C ausgeführt. Als eine Elektrode diente wieder das Gefäss selbst, als zweite eine konzentrisch eingeführter Platindraht.

Tabelle 2. Leitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten wässeriger Fluorwasserstofflösungen.

V	Λ	α	$k \cdot 10^4$
0·5	21·25	0·0531	59·7
1·0	23·77	0·0585	37·5
10	38·4	0·096	10·2
100	95·3	0·238	7·42
1000	223	0·557	7·02
2000	269	0·673	6·88
3000	393	0·706	6·67
4000	306	0·766	6·18
5000	310	0·775	5·34
6000	320	0·800	5·33
8000	319	0·798	3·92
10000	325	0·813	3·53

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 2 angegeben. Es sind Mittelwerte aus zwei bis drei Messungen. Wie ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, stimmen die Werte mit denen von Ostwald und Deussen gut überein, soweit sie in demselben Konzentrationsbereich liegen. Für grössere Verdünnungen ergibt sich jedoch, dass die Dissoziationskonstante auch bei einer Verdünnung von 1000 Liter/Mol noch keine Konstanz erreicht, sondern mit zunehmender Verdünnung noch weiter abnimmt. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz wird also von Flussäure auch bei Verdünnungen von 10000 Liter/Mol nicht erfüllt. Betrachtet man die Ergebnisse von Ostwald und Deussen unter diesem Gesichtspunkt, so geht auch hervor, dass nur die letzte Messung bei 1024 Liter/Mol für die Annahme der Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes bei geringen Konzentrationen spricht.

Worauf diese Ergebnisse zurückzuführen sind, sei nicht weiter diskutiert. Die Tatsache, dass wir mit den von uns gefundenen Leitfähigkeitswerten bei den Messungen der Verteilungszahlen Proportionalität zwischen mitgeführter Menge Fluorwasserstoff und der Versuchszeit bekamen, spricht dafür, dass unsere Ergebnisse reell sind.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Normalität an Fluorwasserstoff, Spalte 2 die An-

Tabelle 3. Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs über dem Zweistoffsystem $[H_2O-HF]$.

c_{fl}		c_g		$L \cdot 10^5$	Mittelwerte	L_{korr}
Mol/Liter	Molproz.	Mol/Liter	Mittelwerte			
0·05	0·090	1·33 · 10^{-7}		3·77		
		1·38 · 10^{-7}	1·35 · 10^{-7}	3·62	3·70 · 10^5	3·23 · 10^5
0·1	0·180	2·75 · 10^{-7}		3·64		
		2·76 · 10^{-7}	2·75 · 10^{-7}	3·62	3·63 · 10^5	3·28 · 10^5
0·25	0·448	6·77 · 10^{-7}		3·69		
		6·93 · 10^{-7}		3·61		
		6·83 · 10^{-7}	6·85 · 10^{-7}	3·66	3·65 · 10^5	3·37 · 10^5
0·50	0·899	1·34 · 10^{-6}		3·74		
		1·29 · 10^{-6}	1·31 · 10^{-6}	3·88	3·81 · 10^5	3·56 · 10^5
0·75	1·345	2·28 · 10^{-6}		3·28		
		2·39 · 10^{-6}		3·14		
		2·05 · 10^{-6}	2·24 · 10^{-6}	3·56	3·33 · 10^5	3·12 · 10^5
1·0	1·79	3·58 · 10^{-6}		2·79		
		3·34 · 10^{-6}		2·99		
		3·86 · 10^{-6}	3·58 · 10^{-6}	2·59	2·79 · 10^5	2·63 · 10^5
1·5	2·69	7·35 · 10^{-6}		2·04		
		6·46 · 10^{-6}		2·32		
		6·85 · 10^{-6}	6·88 · 10^{-6}	2·19	2·18 · 10^5	2·06 · 10^5
2·0	3·57	1·10 · 10^{-5}	1·10 · 10^{-5}	1·82	1·82 · 10^5	1·73 · 10^5
3·0	5·31	1·75 · 10^{-5}		1·71		
		1·68 · 10^{-5}	1·71 · 10^{-5}	1·79	1·75 · 10^5	1·66 · 10^5
5·0	8·75	2·84 · 10^{-5}		1·76		
		3·12 · 10^{-5}	2·98 · 10^{-5}	1·60	1·68 · 10^5	1·61 · 10^5
10·0	17·10	7·95 · 10^{-5}		1·26		
		7·95 · 10^{-5}		1·26		
		7·75 · 10^{-5}	7·88 · 10^{-5}	1·29	1·27 · 10^5	
15·0	25·15	2·58 · 10^{-4}	2·58 · 10^{-4}	0·683	6·83 · 10^4	
20·0	33·0	5·97 · 10^{-4}		0·335		
		5·92 · 10^{-4}	5·95 · 10^{-4}	0·338	3·36 · 10^4	
25·0	40·6	1·32 · 10^{-3}	1·32 · 10^{-3}	0·189	1·89 · 10^4	
30·0	46·1	4·48 · 10^{-3}	4·48 · 10^{-3}	0·067	6·7 · 10^3	
40·0	63·7	3·72 · 10^{-2}		0·0108		
		2·82 · 10^{-2}	3·77 · 10^{-2}	0·0142	1·25 · 10^3	

zahl der Molprozente Fluorwasserstoff in der flüssigen Phase. Für die Dichten der wässerigen Fluorwasserstofflösungen wurden die Werte von WINTELER[1]) und von HILL und SIRKAR[2]) in Rechnung gesetzt. Aus der Messung ergab sich zunächst die Konzentration in der Gasphase in Mol/Liter über der jeweils untersuchten Lösung, wie sie Spalte 3 und 4 wiedergeben. Durch Division der Konzentration in der Flüssigkeitsphase durch die zugehörige Konzentration in der Gasphase erhält man die Verteilungszahlen L in Spalte 5 und 6. Bei diesen Zahlen ist jedoch die Dissoziation und der Polymerisationszustand

[1]) WINTELER, Z. anorg. Ch. **15**, 33. 1902. [2]) HILL und SIRKAR, Pr. Roy. Soc. (A) **83**, 140. 1910.

des Fluorwasserstoffs nicht berücksichtigt. Nun wissen wir aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung[1]), der Siedepunktserhöhung[2]) und der Leitfähigkeit[3]) von verdünnten Lösungen des Fluorwasserstoffs in Wasser, dass der Fluorwasserstoff in diesen Lösungen monomolekular und schwach dissoziiert ist. Da der Dissoziationsgrad bekannt ist, lässt sich die Konzentration an undissoziiertem Fluorwasserstoff in der Flüssigkeitsphase berechnen. Andererseits wissen wir, dass

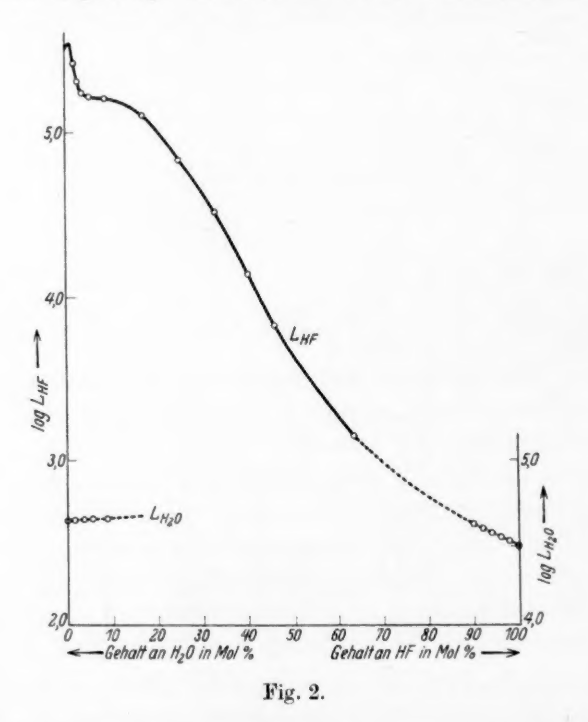


Fig. 2.

der Fluorwasserstoff in der Gasphase bei diesen geringen Partialdrucken ebenfalls monomolekular ist. Für die verdünnten Lösungen bis etwa 5 Mol/Liter Fluorwasserstoff erhalten wir also unter Berücksichtigung der Dissoziation in der Flüssigkeitsphase die Verteilungszahlen für undissoziierten monomolekularen Fluorwasserstoff. Diese sind in Spalte 7 angegeben. Für höhere Konzentrationen, bei denen zwar eine elektrolytische Dissoziation nicht mehr in Frage kommt, aber statt dessen

[1]) Paternò und Peratoner, Atti Linc. (4) **6**, 306. 1890. Anthony und Hudleston, J. chem. Soc. London **127**, 1122. 1925. [2]) Eigene Messungen, siehe weiter unten. [3]) Vgl. oben.

sowohl in der Gas- wie in der Flüssigkeitsphase mit Assoziation zu rechnen ist, geben die Verteilungszahlen nur das Verhältnis der Konzentrationen an Fluorwasserstoff in der Flüssigkeits- und in der Gasphase, unabhängig vom Molekularzustand des Fluorwasserstoffs.

Fig. 2 veranschaulicht die Abhängigkeit dieser Verteilungszahlen von der Konzentration in der Flüssigkeitsphase. Die Verteilungszahlen sind auf der Ordinate in logarithmischem Massstabe aufgetragen, da sie sich über 4 Zehnerpotenzen erstrecken. Die Kurve zeigt, dass die Verteilungszahlen, also die zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wirkenden Kräfte, über dem System $[H_2O-HF]$ bei Lösungen mit geringem Gehalt an Fluorwasserstoff sehr gross sind, aber mit zunehmender Konzentration stark abnehmen. Besonders interessant ist, dass die Verteilungszahl bei sehr verdünnten Lösungen nicht konstant ist, wie bisher allgemein angenommen wurde, sondern ansteigt, bei einem Gehalt von etwa 1 Molproz. Fluorwasserstoff einen Maximalwert erreicht und bei noch grösseren Verdünnungen wieder abnimmt. In Fig. 3 ist dieser Verlauf der Verteilungszahlen bei den verdünnten Lösungen in einem vergrösserten Massstabe wiedergegeben.

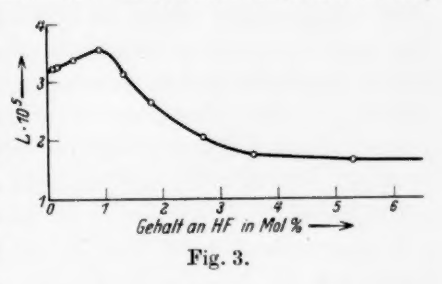


Fig. 3.

Wasserfreie Flussäure hat bei 19·54° C einen Partialdruck von 760 mm *Hg*, bei 25° C einen solchen von 925 mm *Hg*. Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck sowie bei konstanter Temperatur und veränderlichem Druck lassen bei 25° C und 925 mm *Hg* auf den Polymerisationsfaktor 3·3 schliessen. Mit Hilfe dieser Daten errechnet sich in der Gasphase über wasserfreiem Fluorwasserstoff von 25° C eine Sättigungskonzentration an Fluorwasserstoff von 0·168 Mol/Liter und hieraus die Verteilungszahl 279.

Eine angenäherte Berechnung, wie sich die Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs über dem Zweistoffsystem $[H_2O-HF]$ ändern, wenn man zu reinem Fluorwasserstoff wenig Wasser hinzufügt, lässt sich auf Grund folgender Daten durchführen. Messungen von Siedepunktserhöhungen in wasserfreiem Fluorwasserstoff ergaben, dass die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{\Delta p}{p}$, welche eintritt, wenn man 1 Mol einer nichtdissoziierenden Verbindung in Fluorwasserstoff löst, an-

nähernd gleich $^1/_{15}$ ist. Weiter ist aus Messungen von Siedepunktserhöhungen und Leitfähigkeiten bekannt, in welchem Betrag das bei der Auflösung von H_2O in Fluorwasserstoff entstehende H_3OF im Gebiet geringer Konzentrationen dissoziiert ist. Somit kann die Dampfdruckerniedrigung des Fluorwasserstoffs berechnet werden, die eintritt, wenn man zu reinem Fluorwasserstoff 1 bis etwa 5 Mole Wasser zugibt. Aus diesen Dampfdruckerniedrigungen und dem bekannten Dampfdruck des Fluorwasserstoffs bei 25° C lassen sich somit die Fluorwasserstoff-Sättigungsdrucke über den [H_2O-HF]-Gemischen angenähert berechnen, sofern die Konzentrationen des Wassers verhältnismässig klein bleiben. Diese Werte sind in Tabelle 4 angegeben. Die L-Werte des Fluorwasserstoffs über Lösungen von 0 bis 5 Mol/Liter H_2O, entsprechend 50 bis 45·5 Mol/Liter Fluorwasserstoff sind dann gegeben durch das Verhältnis der Konzentration an Fluorwasserstoff in der jeweils betrachteten Lösung zu dem dieser Konzentration entsprechenden Sättigungsdruck des Fluorwasserstoffs (Tabelle 4, Spalte 5). Die auf diese Weise berechneten L-Werte wurden auch in Fig. 2 eingetragen und mit den experimentell bestimmten L-Werten durch den gestrichelten Teil der Kurve verbunden. Wie die Figur zeigt, fügen sich diese berechneten Werte befriedigend dem Gesamtverlauf der Kurve ein.

Tabelle 4.

Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs berechnet für Konzentrationen von 45·5 bis 50 Molproz. Fluorwasserstoff.

H_2O Mol/Liter	Fluorwasserstoff		$p_{Fluorwasserstoff}$ mm Hg	L
	Mol/Liter	Molprozent		
0	50·0	100	925	302
1	49·1	98	863	321
2	48·2	96·2	802	339
3	47·3	94·2	740	360
4	46·4	92·2	679	385
5	45·5	90·1	617	415

Um das Verhalten des Systems [H_2O-HF] bei 25° C vollständig zu beherrschen, müssten wir ausser den Lösungskräften, die dieses System auf Fluorwasserstoff ausübt, auch diejenigen kennen, die sich auf H_2O erstrecken. Messungen von Verteilungszahlen des Wassers über diesem System sind aber sehr schwierig, so dass wir bisher von der Ausführung dieser Messungen abgesehen haben. Im Gebiet der

geringen Konzentrationen von Fluorwasserstoff in $[H_2O]$[1]) können wir aber ein angenähertes Bild über den Verlauf der Verteilungszahlen auf Grund folgender Überlegungen gewinnen. Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen zeigen, dass in diesem Gebiet geringer Konzentrationen an Fluorwasserstoff das RAOULTsche Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung befolgt wird. Es lassen sich also auf Grund dieses Gesetzes die Partialdrucke des Wassers über verdünnten wässerigen Fluorwasserstofflösungen und damit auch die Verteilungszahlen des Wassers über diesem System berechnen. Die Werte sind in Tabelle 5, Spalte 4 und 6, angegeben. Bei höheren Konzentrationen verliert diese Gesetzmässigkeit natürlich ihre Gültigkeit, trotzdem haben wir die Berechnungen durchgeführt, um wenigstens einen Anhalt zu gewinnen. Erst später wird man entscheiden können, bis zu welchen Konzentrationen und wie weit diesen Werten noch der Charakter einer Annäherung beizumessen ist.

Tabelle 5.

Partialdrucke p_{H_2O} und $p_{\text{Fluorwasserstoff}}$ berechnet für 25° C.

Normalität an Fluorwasserstoff	Molprozent Fluorwasserstoff	$p_{\text{Fluorwasserstoff}}$ mm Hg	p_{H_2O} mm Hg	$p_{\text{Fluorwasserstoff}} + p_{H_2O}$	L_{H_2O}
—	—	—	23·76	23·76	$4·35 \cdot 10^4$
1	1·79	0·064	23·33	23·40	$4·37 \cdot 10^4$
2	3·57	0·21	22·90	23·11	$4·39 \cdot 10^4$
3	5·31	0·28	22·48	22·76	$4·43 \cdot 10^4$
5	8·75	0·57	21·62	22·19	$4·48 \cdot 10^4$
10	17·10	1·49	19·50	21·0	$4·62 \cdot 10^4$
15	25·15	4·81	17·34	22·15	$4·78 \cdot 10^4$
20	33·0	11·01	15·21	26·22	$4·96 \cdot 10^4$

Der Gang dieser auf Grund des RAOULTschen Gesetzes berechneten Verteilungszahlen des Wassers über dem Zweistoffsystem $[H_2O-HF]$ ist in der Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet. Man erkennt, dass die Verteilungszahlen des Wassers im Gebiet geringer Konzentrationen von Fluorwasserstoff in $[H_2O]$ sehr viel langsamer ansteigen, als die Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs in dem entsprechenden Gebiet geringer Konzentrationen von H_2O in $[HF]$. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die relative Dampfdruckerniedrigung, welche bei Lösung von 1 Mol einer Substanz in 1 Liter Lösungsmittel hervorgerufen

[1]) Durch die eckigen Klammern soll hier und im Folgenden der durch sie umschlossene Stoff als Lösungsmittel gekennzeichnet werden.

wird, für das Lösungsmittel $[H_2O]$ gleich $^1/_{55\cdot5}$, für das Lösungsmittel $[HF]$ gleich $^1/_{15}$ ist.

Die Grössen der beiden Lösungskräfte, welche ein Lösungsmittel auf seine beiden Komponenten ausübt, bestimmen offenbar den über dem System herrschenden Dampfdruck, der gleich der Summe der Partialdrucke der beiden Komponenten über diesem System ist. Die in der angegebenen Weise durchgeführten angenäherten Berechnungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt. Sie zeigen, dass das Minimum der Summe der Partialdrucke $p_{H_2O} + p_{HF}$ über dem Zweistoffsystem $[H_2O-HF]$ bei einer Temperatur von 25° C bei etwa 18 Molproz. Fluorwasserstoff liegt.

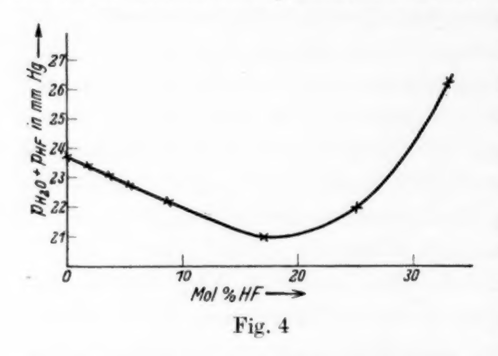


Fig. 4

Tabelle 6. Siedepunkte wässeriger Fluorwasserstofflösungen.

Normalität an Fluorwasserstoff	Molprozent Fluorwasserstoff	Siedepunkt	Molprozent Fluorwasserstoff	Siedepunkt[1]
0·1	0·18	100·053	97·26	23·220
0·25	0·448	100·147	97·60	22·849
0·50	0·899	100·257	98·33	21·648
0·55	0·987	100·262	98·79	21·086
0·75	1·345	100·298	99·28	20·516
1·0	1·79	100·464	99·51	20·237
1·50	2·69	100·743	99·75	19·955
1·63	2·92	100·764	99·88	19·779
1·85	3·30	100·925	100	19·540
2·95	5·23	101·496	—	—
5·0	8·75	102·516	—	—
6·60	11·47	103·754	—	—
7·93	13·70	105·216	—	—
10·0	17·10	108·80	—	—
12·2	20·7	111·56	—	—
15·0	25·15	113·83	—	—
17·1	28·50	114·85	—	—
20	33·0	115·18	—	—
25	40·6	113·21	—	—
35	53·45	63·75	—	—
37·1	56·3	55·7	—	—
38·7	58·9	50·44	—	—
40·6	63·1	43·6	—	—

[1]) Diese Werte vgl. G. CADENBACH, Diss., Greifswald 1931.

Da die Lösungskräfte nicht nur von dem Konzentrationsverhältnis der Komponenten, sondern auch, und zwar in sehr starkem Masse, von der Temperatur abhängig sind, so ist zu erwarten, dass bei anderen Temperaturen das Dampfdruckminimum bei anderen Konzentrationen liegt. Dies kommt auch darin zum Ausdruck, dass die Siedepunktskurven der Zweistoffsysteme bei verschiedenen Drucken merklich gegeneinander verschoben sind, wie es z. B. für das System [H_2O-HCl] bekannt ist. Da die Siedepunktskurven des Systems [H_2O-HF] bisher nicht bekannt waren, haben wir die Siedepunkte dieses Systems über den ganzen Bereich von reinem H_2O bis zu reinem Fluorwasserstoff

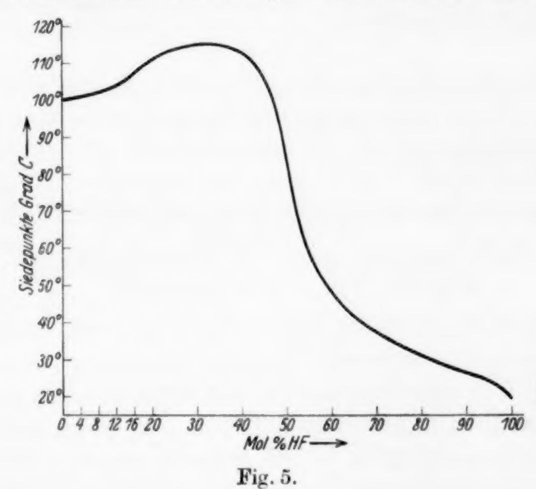


Fig. 5.

in einer Gold-Platinapparatur gemessen, vorläufig jedoch nur bei Atmosphärendruck. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 angegeben und in Fig. 5 in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung aufgetragen. Die Kurve zeigt ein Maximum bei einer Konzentration von etwa 33 Molproz. Fluorwasserstoff.

Zusammenfassung.

1. Um die geplanten Messungen durchführen zu können, mussten zunächst die bisher vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen wässeriger Fluorwasserstofflösungen von der Verdünnung 1:1024 bis zu der Verdünnung 1:10000 ergänzt werden. Hierbei ergab sich, dass die aus den Leitfähigkeiten errechneten Dissoziationskonstanten wässeriger Fluorwasserstofflösungen bis zu diesen Verdünnungen herab einen Gang aufweisen.

2. Es wurden die Verteilungszahlen des Fluorwasserstoffs über den ganzen Bereich des Zweistoffsystems [H_2O-HF] bei 25° C mittels der Mitführungsmethode gemessen.

3. Die Messungen zeigen, dass die Verteilungszahl des Fluorwasserstoffs über diesem System nicht konstant ist, sondern auch im Gebiet der geringen Konzentrationen von 0·05 Mol/Liter Fluorwasserstoff aufwärts einen deutlichen Gang zeigt, der mit zunehmender Konzentration durch ein Maximum geht, das bei etwa 0·9 Molproz. Fluorwasserstoff liegt.

4. Es wurde die Siedepunktskurve des Systems [H_2O-HF] bei Atmosphärendruck bestimmt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Bewilligung eines Forschungsstipendiums und der Mittel zur Durchführung dieser Untersuchung.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

14. Oktober 1932.

Verteilungszahlen des Cyanwasserstoffs und des Wassers über dem Zweistoffsystem $[H_2O-HCN]$ bei 18° C.

Von

Karl Fredenhagen und Marianne Wellmann.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 10. 32.)

Berechnung der Verteilungszahlen der Blausäure und des Wassers über Wasser-Blausäuregemischen auf Grund der durchgeführten Teildruckmessungen von G. Bredig und M. Shirado.

G. Bredig und M. Shirado[1]) haben die Partialdrucke der Blausäure und des Wassers über Wasser-Blausäuregemischen bei 18° C gemessen. Aus diesen Werten haben wir die Verteilungszahlen L der Blausäure und des Wassers über dem System $[H_2O-HCN]$ berechnet, wobei die Verteilungszahlen beispielsweise für die Blausäure durch die Gleichung

$$L = \frac{\text{Konzentration } HCN \text{ in der Flüssigkeitsphase}}{\text{Konzentration } HCN \text{ in der Gasphase}}$$

definiert sind. Die von Bredig und Shirado gemessenen Partialdrucke und die aus ihnen und den zugehörigen Konzentrationen in der flüssigen Phase berechneten Verteilungszahlen sind in Spalte 3 der Tabelle 1 angegeben und in Fig. 1 aufgetragen in Abhängigkeit von der Konzentration der flüssigen Phase in Molprozenten. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass L nur als das Verhältnis der Konzentrationen des HCN in beiden Phasen definiert ist und dass etwaige Polymerisationen in der flüssigen Phase oder auch in der Gasphase nicht in Rechnung gesetzt sind.

Über die Bedeutung der L-Werte, besonders in dem Gebiet der konzentrierten Lösungen, in dem die Gasgesetze nicht mehr gelten, ist in den beiden vorhergehenden Arbeiten alles Notwendige gesagt.

Bredig und Shirado haben die Partialdrucke der Blausäure über dem System $[H_2O-HCN]$ bei Lösungen von 3 Molproz. HCN an aufwärts gemessen. Da uns im Vergleich mit unseren Messungen der Verteilungszahlen der Essigsäure und der Fluorwasserstoffsäure über ihren verdünnten wässerigen Lösungen der Verlauf der Verteilungszahlen bei kleinen Konzentrationen an HCN besonders interessierte,

[1]) G. Bredig und M. Shirado, Z. Elektrochem. **33**, 209. 1927.

versuchten wir den Partialdruck der Blausäure über Blausäure-Wassergemischen mit einem Gehalt an Blausäure kleiner als 3 Molproz. *HCN* mittels der Mitführungsmethode zu bestimmen. Leider waren diese Versuche ergebnislos, da die aus der Gasphase mitgeführten *HCN*-Mengen eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des überführenden Gases zeigten, gleichgültig, ob wir Luft, Knallgas oder Wasserstoff dazu verwendeten. Ferner war die Menge des nach der Überführung absorbierten *HCN* stets erheblich kleiner, als der Verlust an *HCN* im Vor- und Hauptsättigungsgefäss. Beide Erscheinungen deuten darauf hin, dass in der Gasphase eine Reaktion zwischen Blausäure und Wasserdampf stattfindet, wahrscheinlich im Sinne einer Verseifung: $HCN + 2H_2O \rightleftarrows HCOOH + NH_3$. Infolgedessen war eine Messung der *HCN*-Partialdrucke über sehr verdünnten Lösungen leider nicht möglich. Bei den konzentrierteren Lösungen erhielten wir Werte, welche mit den von BREDIG und SHIRADO gemessenen in guter Übereinstimmung sind.

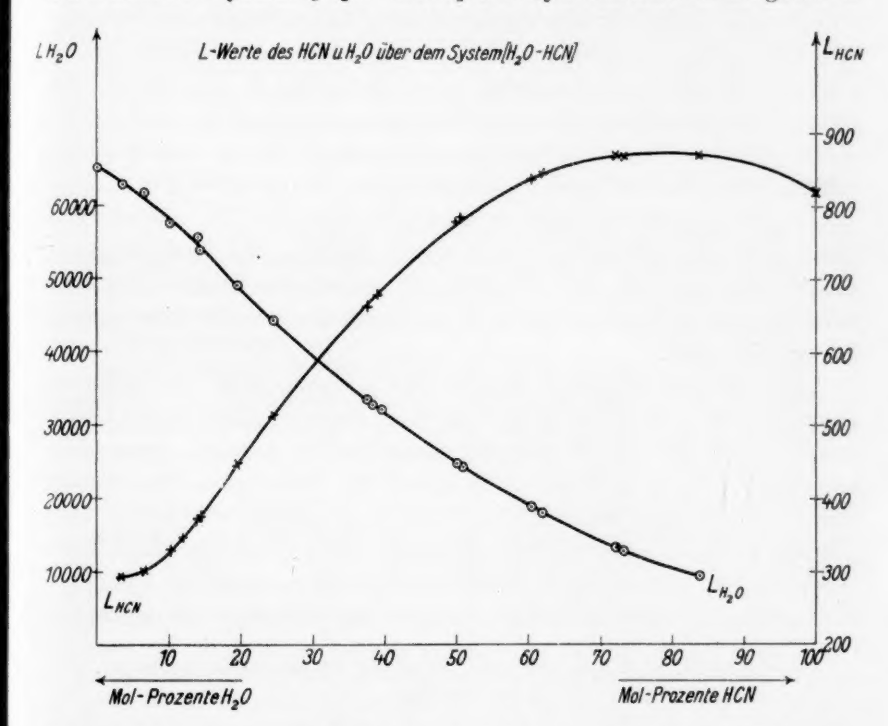
Tabelle 1. Verteilungszahlen des *HCN* und des H_2O über dem Zweistoffsystem $[H_2O-HCN]$.

HCN Molproz.	p_{HCN} mm *Hg*	L_{HCN}	P_{H_2O} mm *Hg*	L_{H_2O}
0	—	—	15·5	65093
3·4	114·4	291·8	15·14	62920
6·5	214·0	299·5	14·86	61700
10·1	287·0	330·0	14·60	57460
14·0	341·0	371·8	14·35	55380
14·3	344·0	374·8	14·33	53850
19·7	380·0	445·6	14·11	48970
24·7	396·4	512·6	14·0	44220
37·8	419·0	661·0	13·75	33230
38·1	419·3	663·8	13·74	33030
39·3	419·4	678·2	13·72	32130
50·2	430·0	779·8	13·39	24815
50·7	430·5	783·9	13·37	24460
60·5	443·7	838·2	12·92	18820
62·0	446 2	846·0	12·84	18084
72·1	466·0	870·8	11·70	13420
73·1	468·9	870·7	11·55	13120
83·8	497·9	870·5	9·0	9347
100	566·2	820·5	—	—

Hiermit bleibt auch die Frage unentschieden, ob die Verteilungszahlen der Cyanwasserstoffsäure über ihren wässerigen Lösungen mit abnehmender Konzentration konstant werden, oder ob sie sich ebenso wie die der Essigsäure und der Fluorwasserstoffsäure auch noch unter-

halb der Konzentration von 0·1 norm. merklich ändern, und zwar im abnehmenden Sinne.

Wie aus der graphischen Darstellung zu ersehen ist, steigt die Verteilungszahl des Cyanwasserstoffs mit zunehmender Konzentration in der flüssigen Phase zuerst schnell, dann langsamer an und durchläuft bei einem Gemisch von etwa 80 Molproz. *HCN* ein Maximum. Die von dem System [H_2O-HCN] auf Cyanwasserstoff ausgeübten



Lösungskräfte nehmen also bis zu dem bei etwa 80 Molproz. liegenden Maximum mit steigendem Gehalt an *HCN* zu. Die Verteilungszahlen ändern sich hierbei von etwa 290 über den Maximalwert von 870 bis 820·5 bei reinem [*HCN*].

Die Partialdrucke des Wassers über dem System [H_2O-HCN] sind von Bredig und Shirado nur als Differenzen der gemessenen Gesamt- und *HCN*-Partialdrucke bestimmt worden und beanspruchen wegen ihrer relativen Kleinheit im einzelnen keine grosse Genauigkeit. Trotzdem aber ist kein Zweifel, dass die ausgeglichenen Werte den Gang der Wasserpartialdrucke richtig wiedergeben, so dass also auch

die aus ihnen errechneten Verteilungszahlen ein zutreffendes Bild über die Veränderungen der von dem System [H_2O-HCN] auf Wasser ausgeübten Lösungskräfte geben. Aus der Figur ersieht man, dass diese mit steigendem Gehalt an Wasser zunehmen von einem Wert von 9000 für in bezug auf Wasser verdünnte Lösungen bis zu dem Wert von 65000 für reines Wasser. Zu einer Entscheidung, ob diese Kurve im Gebiet der wenig Cyanwasserstoff enthaltenden Lösungen durch ein Maximum geht, reichen die vorliegenden Versuchsdaten nicht aus. Der Gang der Verteilungszahlen beider Komponenten ändert sich also entgegengesetzt, aber gleichartig in dem Sinne, dass die Verteilungszahlen jeder einzelnen Komponente mit zunehmender Konzentration dieser Komponente anwachsen. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Verteilungszahlen der Komponenten des in der vorhergehenden Arbeit behandelten Systems [H_2O-HF] in dieser Hinsicht genau im entgegengesetzten Sinne ändern. Die Verteilungszahl des Fluorwasserstoffs über dem bei 25° gehaltenen System sinkt von 325000 über 0·05 norm. wässeriger Lösung bis auf 300 über reinem Fluorwasserstoff.

Das nächste Ziel einer Theorie der Lösungskräfte muss offenbar darin bestehen, die Verteilungszahlen als Funktion der Eigenschaften der Komponenten des Zweistoffsystems und der molaren Zusammensetzung der flüssigen Phase kennenzulernen. Von diesem Ziel sind wir noch weit entfernt, besonders wohl aus dem Grunde, weil bisher noch gar keine vergleichenden Messungen über die bei verschiedenen Zweistoffsystemen vorliegenden Verhältnisse zusammengestellt sind. Wir beabsichtigen daher, zunächst weiteres Material zusammenzutragen.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.
14. Oktober 1932.

Bücherschau.

Stereochemie. Herausgegeben von K. Freudenberg (Heidelberg). Erscheint in etwa 8 Lieferungen zu je 160 Seiten. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932. Preis des Gesamtwerkes etwa M. 150.—.

Angesichts der gewaltigen Entwicklung der Stereochemie in den letzten Dezennien ist es zu begrüssen, dass K. Freudenberg ein Werk herausgibt, in dem das angesammelte Material ausführlich vom Problemhaften bis zum Apparativen zur Darstellung kommt. Die Bearbeitung der Einzelkapitel liegt in den Händen mehrerer Autoren, die zum Teil durch eigene Forschung die Erkenntnis auf den betreffenden Spezialgebieten erheblich gefördert haben. Mit diesem Nebeneinander von „Frontberichten" erhält die Darstellung den Reiz des Ursprünglichen, Unmittelbaren, und ist besonders geeignet, Impulse zu weiterem Forschen zu geben. Voraussetzung für eine fruchtbringende Lektüre ist allerdings eine Kenntnis der Grundlagen der Stereochemie, die sich der Studierende zweckmässig aus anderen Lehrbüchern der Stereochemie verschafft.

Die drei ersten Lieferungen, die bislang erschienen sind, umfassen die „Allgemeine und physikalische Stereochemie", der als weitere Teile die „Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen" und die „Stereochemie der Elemente ausser Kohlenstoff" folgen werden. Hier sei der Inhalt der zum ersten Buch zusammengefassten drei Lieferungen besprochen.

Im ersten Kapitel (S. 1 bis 16) behandelt H. Mark die „Grundlagen der röntgenographischen Kristalluntersuchung". Kritisch beleuchtet er die Verlässlichkeit der experimentellen Methoden und zieht die Grenzen, innerhalb derer die interferometrische Untersuchung sichere Aussagen über die Grösse und den Aufbau der Moleküle gestattet.

Das nächste Kapitel über „Kristallographie und Stereochemie anorganischer Verbindungen" (S. 17 bis 82) bringt die Auswertung des röntgenographischen Materials. Hier zeigt V. M. Goldschmidt eindrucksvoll, welche erstaunlichen Fortschritte die Kenntnis vom Kristallinnern seit dem bekannten Versuch v. Laues gemacht hat. Es werden die gesetzmässigen Beziehungen zwischen Gitterstruktur einerseits und der Zahl, Raumerfüllung und Polarisierbarkeit der Kristallbausteine andererseits klargelegt. Wenig bekannt noch ist von den tieferen Zusammenhängen zwischen der (induzierten) Anisotropie der Atome bzw. Ionen und deren gegenseitigen Orientierung im Kristall.

Im dritten Kapitel, das von der Gitterstruktur des Kristallinnern zum Feinbau des Moleküls führt, berichtet H. Mark über die „Ergebnisse der interferometrischen Untersuchung der Molekülgestalt" (S. 83 bis 132). Neben den röntgenographischen Untersuchungen am Kristall, an denen der Autor hervorragend beteiligt ist, kommen auch die Versuche der Elektronenbeugung an Gasmolekülen zur Erörterung. Die Rückschlüsse von der Gittersymmetrie auf die Eigensymmetrie der Moleküle sind gänzlich unsicher, wie die Schlussfolgerungen auf den Bau des Tetranitromethans (S. 92 bis 93) beweisen, dessen Formulierung als $(ONO)C(NO_2)_3$ nach neueren Untersuchungen (Weissberger) falsch ist. Zuverlässig werden die Konfigurationsbestimmungen erst mit der interferometrischen Ermittlung der Atompunktlagen selbst (Urotropin) — wenn möglich bei der isolierten Lage der Moleküle im Gasraum, da die engere Packung im Kristallinnern zu Deformationen (CBr_4) führen kann. In dem

aufschlussreichen Kapitel wird, abgesehen von der Strukturanalyse organischer (und einiger anorganischer) Verbindungen einschliesslich der hochpolymeren Naturstoffe, zu dem Problem der freien Drehbarkeit in Kohlenstoffketten Stellung genommen.

Die beiden nächsten Kapitel bringen die stereochemische Bedeutung der Untersuchung von Bandenspektren und RAMAN-Linien; Methoden, die gleichzeitig Einblick in die Valenzverhältnisse der Moleküle gewähren. Im vierten Kapitel über „Bandenspektren und Stereochemie" (S. 133 bis 163) geht R. MECKE nach einer für den Chemiker leider unverständlichen theoretischen Abhandlung über die Bandenspektren auf die Ergebnisse und ihre Anwendungsmöglichkeiten für die Konfigurationserforschung ein. Es zeigt sich, dass die Methoden der Bandenspektroskopie gerade über den Aufbau einfacher Moleküle (Kernabstände, Atomlagerung, Bindungsenergie), über den chemische Methoden nichts auszusagen vermögen, wichtige Aufschlüsse geben.

Das gleiche gilt auch für die Auswertung des „RAMAN-Effekts", dessen Verhältnis zur Stereochemie im nächsten Kapitel von A. DADIEU (S. 164 bis 190) klargelegt wird. Die Linien im RAMAN-Spektrum einer Verbindung entsprechen verschiedenen Schwingungsformen des Moleküls, die sich gerade für Moleküle mit kleiner Atomzahl modellmässig interpretieren lassen; die Atomabstände allerdings können nicht erfasst werden, wohl aber die Valenzwinkel und die interatomaren Bindungskräfte. Merkwürdig ist die aus den RAMAN-Frequenzen des Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoffs herausgelesene Unsymmetrie des CX_4-Tetraeders.

Sehr ausführlich werden im sechsten Kapitel (S. 191 bis 308) die Beziehungen zwischen „Sterischem Bau und elektrischen Eigenschaften" von K. L. WOLF und O. FUCHS behandelt. Ausgehend von der DEBYEschen Dipoltheorie werden die Methoden zur Bestimmung der elektrischen Momente sowie die Fehlerquellen und anschliessend der elektro-optische KERR-Effekt besprochen. Es folgt die Auswertung des bereits umfangreichen Materials, das weitgehende Schlüsse auf die Konfigurationen anorganischer und organischer Verbindungen zulässt und Beiträge zum Verständnis der „freien Drehbarkeit" und der Ringspannung liefert. Den Schluss des Artikels bildet eine tabellarische Übersicht über die bisher ermittelten μ-Werte mit Literaturangaben.

In einem kurzen Kapitel über „Quantenmechanische Deutung gerichteter Valenzen" (S. 309 bis 316) stellt H. MARK interessante Betrachtungen qualitativer Art darüber an, wie weit sich aus der Elektronenstruktur der Atome deren gegenseitige Orientierung, also Raumanordnung innerhalb des Moleküls, ableiten lässt.

Das nächste Kapitel (S. 317 bis 434) von W. KUHN hat die „Theorie und Grundgesetze der optischen Aktivität" zum Inhalt. Nach einer Besprechung der Grundtatsachen der optischen Drehung kommt er zu einer physikalischen Begründung und Deutung des Rotationsvermögens. Der Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und optischer Drehung ist damit gegeben, dass sich die Rotation einer Verbindung aus den zu messenden Drehungsbeträgen der einzelnen Absorptionsbanden (einschliesslich Ultraviolettgebiet) bestimmen und damit auf die Wirkung selektiv absorbierender Atomgruppen im Molekül zurückführen lässt. Aus dieser Einstellung heraus wird das grosse, bisher zusammengetragene Material (unter anderem die optische Superposition) besprochen und das Verständnis seiner Gesetze und Regeln vertieft.

Im letzten Kapitel der allgemeinen und physikalischen Stereochemie befasst sich ST. GOLDSCHMIDT mit den Beziehungen zwischen „Räumlichem Bau von Mole-

külen und Reaktionsgeschwindigkeit". Während über reaktionskinetische Vergleiche Stereoisomerer nur vereinzelte systematische Untersuchungen vorliegen, ist das Reaktionsverhalten isomerer und analoger Verbindungen weitgehend studiert worden. Das Ergebnis, das immer wieder herausspringt, ist die Verzögerung oder gar Aufhebung einer Reaktion bei Einführung von Substituenten in die unmittelbare Nachbarschaft des Reaktionsherdes im Molekül. Als Ursache dieser Erscheinung der „sterischen Hinderung" wird die Raumerfüllung der Substituenten in den Vordergrund der Betrachtung gerückt. Hier wird Systematik zu einem Schematismus, der zu einer etwas einseitigen Stellungnahme gegenüber einer Fülle und Kompliziertheit von Erscheinungen verleitet. Ob Raumerfüllung oder Wirkungssphäre eines Substituenten oder dessen Wirkung durch die Atomkette oder beides und anderes die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, das sind Fragen, deren Geltungsbereiche von Fall zu Fall noch abzustecken sind. *G. Wittig.*

Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. Verlag Chemie, Berlin.

Zu den etwa 18 Bänden und Heften des grossen Werkes, deren Erscheinen an dieser Stelle bisher angezeigt werden konnte, sind im Laufe der beiden vergangenen Jahre neun weitere Teile gekommen. Mit der Nummer 7 (Brom, Bearbeiter Kotowski, Gagarin, du Maire, Glauner-Breitinger, Roman, Eisner, v. Deines, Cohn-Tolksdorf) und dem ersten Teil der Nummer 8 (Jod, bearbeitet von Roman), deren zweiter Teil bald erscheinen soll, ist die Halogengruppe nahezu abgeschlossen worden. Die vorliegende Lieferung über Jod ist dem Element allein unter Berücksichtigung seines Vorkommens auch in der organischen Welt gewidmet und durch Anfügung eines mehrere Bogen umfassenden Aufsatzes über Nachweis und Bestimmung der Halogene zu einem stattlichen Heft abgerundet worden.

Weiter liegen vor Nummer 29 (Strontium, Bearbeiter v. Antropoff, v. Stackelberg, Lietz, Falk, Hoeppener, Pietsch-Wilcke), das kleine Heft Nummer 45 Germanium, bearbeitet von R. J. Meyer, Heymann und Pietsch-Wilcke) und von Nummer 58 (Kobalt) die erste und zweite Lieferung (bearbeitet von Siegel, Blinoff-Achapkin, Gruss, Kotowski, du Maire, Sahmen, Seuferling, Cohn-Tolksdorf, Darmstaedter, Dehn, v. Deines, Leyser), so dass die ganze Nummer 58, von der Abteilung B bereits erschienen war, nun auch abgeschlossen ist.

Die Abteilung Eisen (Nummer 59) ist um drei Hefte gewachsen (Lieferung 3 von A, 4 und 5 von B). Darin finden sich die wichtigen Abschnitte über Passivität (Liebreich), Korrosion (Rudolph, Kotowski, Eisner) und Gewinnung des technischen Eisens, und zwar zunächst nur Roheisen und die direkten Verfahren zur Gewinnung des schmiedbaren Eisens. Die beiden letztgenannten Abschnitte, die die Metallurgie des Eisens einleiten, wurden von Prof. R. Durrer, dem Vorsteher des Eisenhüttenmännischen Instituts an der Berliner Universität, verfasst. Mit Rücksicht auf den Umfang wurde hier in folgender Weise verfahren.

„Die einzelnen Abschnitte werden in der Regel durch eine Darlegung der historischen Entwicklung des betreffenden Gebiets eingeleitet. Dabei werden die wichtigsten Wendepunkte und Phasen durch Anführung der grundlegenden Veröffentlichungen gekennzeichnet. Dieser historische Teil mündet in den Hauptteil des Textes ein, der in möglichst übersichtlicher Gliederung die neuere Literatur behandelt, soweit sie, von dem heutigen Stande der Wissenschaft und Technik aus

gesehen, ein wesentlicheres Interesse bietet. Ergänzt werden die hier zitierten Stellen durch die den einzelnen Kapiteln angefügten Literatursammlungen, die alle Schriften, die im Text keine Erwähnung fanden, in chronologischer Reihenfolge und mit Anführung des vollständigen Titels der Originalarbeiten wiedergeben. — Durch eine solche Disposition wurde erreicht, dass der Text nicht durch eine Überfülle von Zitaten überlastet und dadurch unübersichtlich wurde, und dass andererseits doch jedem Benutzer die Möglichkeit gegeben ist, so weit in die vorhandene Literatur einzudringen, wie es ihm im gegebenen Falle wünschenswert erscheint. Hierdurch dürfte es meist gelungen sein, eine Vollständigkeit der einschlägigen Zitate zu erreichen, wie sie bisher an anderer Stelle nirgends geboten wird."

In dieser Weise durchgeführt wird also die Abteilung „Eisen" über die eigentlichen chemischen Grenzen hinausgehen und ein kurzgefasstes, aber äusserst reichhaltiges Handbuch der Eisenhüttenkunde und der technisch wichtigen Eigenschaften des Eisens mit enthalten.

Dass für diese neuen Teile die gleiche Sorgfalt und Gründlichkeit aufgewendet wurde, wie für die bereits erschienenen, schliesst man nicht nur aus dem wohl fast völligen Fehlen von Schreib- oder Druckfehlern und der stilistischen Sauberkeit, Umständen, die sofort Vertrauen auch zu der sachlichen Zuverlässigkeit erwecken, sondern auch aus der Benutzung und gelegentlichen Nachprüfung. Vielleicht darf erwähnt werden, dass Zweifel, die dem Berichterstatter bei einigen Stellen aufstiegen, sich bei der Kontrolle zugunsten der Gmelinbearbeiter lösten.

So dürfen Herausgeber und Mitarbeiter wiederum des Dankes aller Benutzer sicher sein. Wenn aber nun 8 Jahre nach dem Erscheinen des ersten Heftes trotz der Hingabe aller Beteiligten das Gesamtwerk erst etwa zu einem Drittel fertig geworden ist, man also noch auf mindestens weitere 10 Jahre bis zum Abschluss gefasst sein muss und dann natürlich die ersten Teile schon merklich veraltet sein werden, so darf man vielleicht die Frage aufwerfen, ob es nicht möglich ist, die Zahl der Mitarbeiter zu vergrössern. Gewiss sind die Zeitverhältnisse diesem Wunsche sehr wenig günstig, aber die baldige Vollendung dieses unentbehrlichen und bisher vorzüglich bearbeiteten Fundamentalwerkes, an dem nicht nur der Chemiker, Physiker und Mineralog, sondern auch der Techniker und teilweise der Biolog interessiert sind, erscheint wichtiger als manche neue Forschungsarbeit. *C. D.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von G. Becker und W. A. Roth

„Die Bildungswärmen von Indiumtrioxyd und Germaniumdioxyd" Z. physikal. Ch. (A) **161**, 69. 1932 ist auf S. 72 ein Irrtum unterlaufen, der hier berichtigt werden soll:

Herr V. M. Goldschmidt, Göttingen, stellte freundlichst ein Röntgendiagramm des kubischen In_2O_3 zur Verfügung, das in sämtlichen Linien mit den Aufnahmen von Frl. Dr. A. Lindner übereinstimmt. Eine Auswertung hatte bei uns nicht stattgefunden. Sowohl ein bei tieferer Temperatur aus $In(NO_3)_3$ hergestelltes, wie das bei hoher Temperatur in der Bombe entstandene In_2O_3, von denen Frl. Dr. A. Lindner Röntgenaufnahmen gemacht hat, sind zweifelsohne ebenfalls kubisch, und die Bildungswärme von 222.5 kcal bei konstantem Druck bezieht sich auf kubisches In_2O_3; eine andere Modifikation ist nicht bekannt.

Autorenregister von Band 162.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisexemplare, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neu umbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, Breslau 16, Borsigstr. 23.

A
I
I
C
I
I
M
E
E
I
G
I
M
V
E
G
P
E

L